

NAKAMURA et al.  
October 17, 2002  
BSK3, LLC  
708-205-7000  
1259-0241P  
1041

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 1 8 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 0 4 7 5 4  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 3 0 4 7 5 4 ]

出 願 人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2 0 0 3 年 8 月 2 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 9 6 7 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 P20021018C

【提出日】 平成14年10月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29D 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 杉浦 秀

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075281

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 和憲

【電話番号】 03-3917-1917

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011844

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリマー溶液の濾過方法及び製造方法並びに溶液製膜方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリマーを溶媒に溶解させたポリマー溶液中に含まれる不溶解物を濾材を用いて濾過するポリマー溶液の濾過方法において、

前記ポリマー溶液中で酸としての性質を示す少なくとも 1 種類の物質を添加することにより、

前記濾材の孔面に、前記不溶解物のうち基準サイズ未満のものが付着することを抑制したことを特徴とするポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 2】 ポリマーを溶媒に溶解させたポリマー溶液中に含まれる不溶解物を濾材を用いて濾過するポリマー溶液の濾過方法において、

前記ポリマー溶液中で酸としての性質を示す少なくとも 1 種類の物質を添加して前記ポリマー溶液を濾過することを特徴とするポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 3】 前記物質を水に溶解し、その水溶液の温度が 2 5℃のときに、

前記物質の電離定数（ $pK_a$ ）が、4. 8 以下の値を示すものを用いることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 4】 前記物質に、

無機酸と、

有機酸と、

有機カルボン酸と、

カルボン酸またはカルボン酸塩を有する多価有機カルボン酸誘導体と、  
からなる群より少なくとも 1 つを選択して用いることを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれか 1 つ記載のポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 5】 前記多価有機カルボン酸誘導体が、カルボン酸基とカルボン酸塩とを少なくとも 1 つずつ有するものであって、

脂肪族炭化水素系多価有機カルボン酸エステルと、

脂肪族炭化水素系多価有機カルボン酸アミドと、

芳香族炭化水素系多価有機カルボン酸エステルと、

芳香族炭化水素系多価有機カルボン酸アミドと、  
複素環式多価有機カルボン酸エステルと、  
複素環式多価有機カルボン酸アミドと、  
からなる群より少なくとも 1 つを選択したものをを用いることを特徴とする請求項 4 記載のポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 6】 天然高分子繊維、再生高分子繊維、半合成高分子繊維、合成高分子繊維、または金属繊維から成る群のうち少なくとも 1 つを選択し、  
その繊維を用いて形成された濾材を用いることを特徴とする請求項 1 ないし 5 いずれか 1 つ記載のポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 7】 前記濾材が、セルロースの繊維から形成されたものであって、  
前記セルロースが有する水酸基の末端水素を置換することにより、  
前記濾材の孔面に、前記不溶解物のうち基準サイズ未満のものが付着することを抑制したことを特徴とする請求項 6 記載のポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 8】 ポリマーを溶媒に溶解させたポリマー溶液中に含まれる不溶解物をセルロースの繊維から形成された濾材を用いて濾過するポリマー溶液の濾過方法において、

前記セルロースが有する水酸基の末端水素を置換することにより、  
前記濾材の孔面に、前記不溶解物のうち基準サイズ未満のものが付着することを抑制したことを特徴とするポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 9】 前記水酸基の末端水素を置換するものが、  
飽和炭化水素基またはその誘導体と、  
不飽和炭化水素基またはその誘導体と、  
芳香族炭化水素基またはその誘導体と、  
からなる群より少なくとも 1 つのものであることを特徴とする請求項 7 または 8 記載のポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 10】 前記濾材が、セルロースの繊維から形成されたものであって、  
前記セルロースが有する水酸基の末端水素を酸の性質を備えた原子団に置換す

ることにより、

前記濾材の孔面に、前記不溶解物のうちの基準サイズ未満のものが付着することを抑制したことを特徴とする請求項 6 記載のポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 11】 ポリマーを溶媒に溶解させたポリマー溶液中に含まれる不溶解物をセルロースの繊維から形成された濾材を用いて濾過するポリマー溶液の濾過方法において、

前記セルロースが有する水酸基の末端水素を酸の性質を備えた原子団に置換することにより、

前記濾材の孔面に、前記不溶解物のうち基準サイズ未満のものが付着することを抑制したことを特徴とするポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 12】 前記酸の性質を備えた原子団が、  
カルボン酸基と、  
カルボン酸塩と、  
スルホン酸基と、  
スルホン酸塩と、  
からなる群より少なくとも 1 つのものであることを特徴とする請求項 10 または 11 記載のポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 13】 前記基準サイズ以上の不溶解物は、前記濾材により除去されることを特徴とする請求項 1 ないし 12 いずれか 1 つ記載のポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 14】 前記基準サイズが、 $1\ \mu\text{m}$  以上  $10\ \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 13 いずれか 1 つ記載のポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 15】 前記ポリマー溶液が前記濾材により濾過される際に、そのポリマー溶液の流量を一定にすることを特徴とする請求項 1 ないし 14 いずれか 1 つ記載のポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 16】 前記流量が、 $50\text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{h r}) \sim 250\text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{h r})$  の範囲であることを特徴とする請求項 15 記載のポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 17】 前記ポリマーがセルロースエステルであることを特徴とす

る請求項 1 ないし 1 6 いずれか 1 つ記載のポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 1 8】 前記溶媒に、塩素系有機溶媒を主溶媒として用いることを特徴とする請求項 1 ないし 1 7 いずれか 1 つ記載のポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 1 9】 前記溶媒に、非塩素系有機溶媒を主溶媒として用いることを特徴とする請求項 1 ないし 1 7 いずれか 1 つ記載のポリマー溶液の濾過方法。

【請求項 2 0】 請求項 1 ないし 1 9 いずれか 1 つ記載のポリマー溶液の濾過方法を含むことを特徴とするポリマー溶液の製造方法。

【請求項 2 1】 請求項 2 0 記載のポリマー溶液の製造方法によって得られたポリマー溶液を用いることを特徴とする溶液製膜方法。

【請求項 2 2】 請求項 2 0 記載のポリマー溶液の製造方法によって得られたポリマー溶液を用いて溶液製膜を行う際に、

その溶液製膜を共流延法により行うことを特徴とする溶液製膜方法。

【請求項 2 3】 請求項 2 0 記載のポリマー溶液の製造方法によって得られたポリマー溶液を用いて溶液製膜を行う際に、

その溶液製膜を逐次流延法により行うことを特徴とする溶液製膜方法。

【請求項 2 4】 請求項 2 0 記載のポリマー溶液の製造方法によって得られたポリマー溶液を用いて溶液製膜を行う際に、

その溶液製膜を共流延と逐次流延とを組み合わせることを特徴とする溶液製膜方法。

【請求項 2 5】 請求項 2 1 ないし 2 4 いずれか 1 つ記載の溶液製膜方法により製膜されたことを特徴とするフィルム。

【請求項 2 6】 請求項 2 5 記載のフィルムを用いて構成されたことを特徴とする偏光板保護フィルム。

【請求項 2 7】 請求項 2 6 記載の偏光板保護フィルムを用いて構成されたことを特徴とする偏光板。

【請求項 2 8】 請求項 2 7 記載の偏光板を用いて構成されたことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 2 9】 請求項 2 5 記載のフィルムを用いて構成されたことを特徴とする光学補償フィルム。

【請求項 3 0】 請求項 2 9 記載の光学補償フィルムを用いて構成されたことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 3 1】 請求項 2 5 記載のフィルムを用いて構成されたことを特徴とする写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリマー溶液の濾過方法及び製造方法並びにそのポリマー溶液を用いてフィルムを製膜する溶液製膜方法、製膜されたフィルムを用いて構成された各種の製品に関する。

【 0 0 0 2】

【従来の技術】

セルロースアシレート、特に 5 7 . 5 % ~ 6 2 . 5 % の平均酢化度を有するセルローストリアセテートから形成されたフィルム（以下、T A C フィルムと称する）は、その強靱性と難燃性ことから写真感光材料のフィルムベースなどとして利用されている。また、T A C フィルムは、光学的等方性に優れていることから、近年市場の拡大している液晶表示装置の偏光板の保護フィルム、光学補償フィルムやカラーフィルタの用途に適している。

【 0 0 0 3】

T A C フィルムは、一般的に溶液製膜方法により製造されている。溶液製膜方法は、メルトキャスト法などの他の製造方法と比較して、光学的性質や物性が優れたフィルムを製造することができる。溶液製膜方法は、ポリマーを溶媒（主に有機溶媒）に溶解してポリマー溶液（以下、ドープとも称する）を調製した後に、このドープを流延バンドや流延ドラムなどに流延して製膜するものである。

【 0 0 0 4】

ところで、溶液製膜方法に用いられるドープ中のポリマーには、天然素材を原料として用いられているものがある。その原料中には、ドープの溶媒に溶解しないものや、溶解しにくいものを少量含んでいることがある。また、ポリマー及びその他の原料内に含まれる不純物や、原料の搬送工程及び溶解工程で混入するゴ

ミや埃などの異物などがドープ中に含まれている場合もある。なお、本発明において、ポリマーが溶媒に溶けなかった未溶解ポリマー、ドープ中でゾル化しているポリマー、前記原料中の不純物、前記異物などの溶媒に溶けないものを全て不溶解物と称する。これら不溶解物は、ドープを調製して流延するまでに、濾材により除去し、製膜されたフィルムに欠陥が生じることを防いでいる。そのため、では、ドープ中の不溶解物を除去するために、孔径が小さな濾材を用いる方法が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

#### 【0 0 0 5】

##### 【特許文献 1】

特開 2 0 0 0 - 2 5 6 4 7 7 号公報

#### 【0 0 0 6】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、そのような濾材は、目詰まりを直ぐに起こしてしまい、濾材を頻繁に取り替える必要が生じていた。また、目詰まりの具合によっては、ドープを送液する際の圧力上昇を引き起こし、ドープ製造ラインの運転を停止する必要が生じる場合もあった。

#### 【0 0 0 7】

本発明の目的は、ポリマー溶液の濾過に際して濾材の使用できる時間を長くしたポリマー溶液の濾過方法及び製造方法並びにそのポリマー溶液を用いて光学特性に優れたフィルムを製膜する溶液製膜方法を提供することである。

#### 【0 0 0 8】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らが、鋭意検討した結果、多くの場合ドープ中には、2 種類以上の異なるサイズの不溶解物が存在していることを見出した。そこで、これら全ての不溶解物を除去するためには、濾材の孔径を最も小さい不溶解物より小さくする必要があった。そのような濾材を用いると、濾材の孔の閉塞（目詰まり）により濾材の使用できる時間が極端に短くなることが分かった。しかしながら、本発明者らは、極めて小さな不溶解物（以下、基準サイズ未満の不溶解物とも称する）を含むドープからフィルムを製膜しても、実用上（光学特性、強度など）問題が無



いものが得られることを見出した。

#### 【0009】

そこで、さらに本発明者らが、鋭意検討した結果、前記基準サイズ未満の不溶解物が、濾材に付着する機構を見出した。図1の濾材10にはセルロース繊維が用いられており、孔11がドープの送液方向に貫通して設けられている。本発明において、濾材10をセルロース濾材10とも称する。孔11中をポリマー（例えば、TACなど）が溶解しているドープ12が流れている。セルロース繊維の原料は、パルプ、リントー（糸くず）などの天然物であるため、セルロースの基本繰返し単位（以下、セルビオーズ基とも称する）中に存在している6つの水酸基（ $\text{-OH}$ ）13の一部は、カルボン酸基（ $\text{-COOH}$ ）14などの他の置換基になっている場合がある。なお、この孔面10aから露出しているカルボン酸基14は、セルロース中の水酸基が置換されて存在しているものに限らず、セルビオーズ基の一部が置換されて存在している場合もある。なお、以下図2～図5を用いて説明する本発明に係るポリマー溶液の濾過方法に用いられる濾材についても同様である。

#### 【0010】

例えば、図1（a）に示すように濾材10の孔面（露出面）10aには、水酸基13、17とカルボン酸基14、18とが孔11に露出している。カルボン酸基14の一部は電離して、水素イオン（ $\text{H}^+$ ）14aを放出し、カルボン酸陰イオン（ $\text{-COO}^-$ ）14bとなっている。なお、図1において孔面10aから露出している水酸基13の数とカルボン酸基14の数の関係は、説明のためにカルボン酸14を水酸基13に対して多く図示している。

#### 【0011】

TACは、セルロース繊維の水酸基（ $\text{-OH}$ ）の末端水素をアセチル化（ $\text{-CO-CH}_3$ ）することにより製造されている。しかしながら、セルロースの原料は、天然物を用いているために、TACペレット中には、カルボン酸カルシウム、カルボン酸マグネシウム、またはそれらの誘導体などが含まれており、ドープ12を調製する際に溶媒に溶解し難いため不溶解物15として存在していることを見出した。なお、不溶解物15中のRは、アルキル鎖やその他の官能基、アル

キル鎖の一部が置換されているものなど様々な原子団を示している。不溶解物 15 中の R の長さは、天然物に由来するため、少なくともオリゴマー程度のサイズであり、大きいものではポリマーとみなすことができるものが存在することも本発明者らは見出した。また、X についても、同様に様々なアルキル鎖、官能基などの原子団を示している。

#### 【0012】

さらに、本発明者らが鋭意検討した結果、図 1 (b) に示すように不溶解物 15 は、ドープ 12 中で、カルボン酸カルシウム陽イオン ( $(R-COO-Ca)^+$ ) 15 a と陰イオン ( $X^-$ ) 15 b とに電離していることが多いことを見出した。カルボン酸カルシウム陽イオン 15 a と、カルボン酸陰イオン 14 b とは、図 1 (c) に示すようにイオン結合 16 a, 16 b により結合し、ジカルボン酸カルシウム 15 e となっている。これらイオン結合 16 a, 16 b による不溶解物の孔面 10 a への付着が、孔 11 を閉塞する原因の 1 つであることを見出した。

#### 【0013】

また、ジカルボン酸カルシウム 15 e に近接した位置に存在している水酸基 17 の末端水素とジカルボン酸カルシウム 15 e の  $C=O$  結合の酸素原子との間に水素結合 17 a が生じていることも見出した。通常、水素結合は弱い結合であるが、図面に直交する方向の濾材にも水酸基は多数存在している（図示しない）ため、多数の水素結合が生じて強固な結合となっている。以下の説明において、これらの水素結合 17 a を第 1 タイプ水素結合と称する。この第 1 タイプ水素結合による不溶解物の孔面 10 a への付着が、孔 11 を閉塞するもう 1 つ原因であることを見出した。

#### 【0014】

さら、不溶解物と近接した位置にカルボン酸基 18 が存在すると、その末端の水素と、不溶解物の  $C=O$  の酸素原子との間でも水素結合 18 a が生じていることを見出した。以下の説明において、この水素結合 18 a を第 2 タイプ水素結合と称する。しかしながら、孔面 10 a から露出しているカルボン酸は、水酸基よりもはるかに少ないため、第 2 タイプ水素結合 18 a が不溶解物 15 を濾材 10

に付着させる原因とはなり難いことを本発明者らは見出した。

#### 【0015】

以上、本発明者らの研究の結果、濾材の孔 11 を閉塞させる原因は、不溶解物 15 のイオン結合 16 a, 16 b 及び第 1 タイプ水素結合 17 a による付着であることを見出した。そこで、本発明は下記の各手段を用いることで、濾材 10 に不溶解物 15 が付着することを抑制できることを見出した。

#### 【0016】

本発明のポリマー溶液の濾過方法は、ポリマーを溶媒に溶解させたポリマー溶液中に含まれる不溶解物を濾材を用いて濾過するポリマー溶液の濾過方法において、前記ポリマー溶液中で酸としての性質を示す少なくとも 1 種類の物質を添加することにより、前記濾材の孔面に、前記不溶解物のうち基準サイズ未満のものが付着することを抑制する。本発明において酸とは、アレニウス酸とブレンステッド酸とルイス酸とを含む意味で用いる。または本発明のポリマー溶液のポリマーを溶媒に溶解させたポリマー溶液中に含まれる不溶解物を濾材を用いて濾過するポリマー溶液の濾過方法において、前記ポリマー溶液中で酸としての性質を示す少なくとも 1 種類の物質を添加して前記ポリマー溶液を濾過する方法も含まれる。また、前記物質を水に溶解し、その水溶液の温度が 25℃ のときに、前記物質の電離定数 ( $pK_a$ ) が、4.8 以下の値を示すものを用いることが好ましい。なお、前記物質が多塩基酸（多プロトン酸）である場合には、本発明において第 1 段の電離定数を前記電離定数とする。さらに、前記物質に、無機酸と、有機酸と、有機カルボン酸と、カルボン酸またはカルボン酸塩を有する多価有機カルボン酸誘導体と、からなる群より少なくとも 1 つを選択したものを用いることが好ましい。

#### 【0017】

前記多価有機カルボン酸誘導体が、カルボン酸基とカルボン酸塩とを少なくとも 1 つずつ有するものであって、脂肪族炭化水素系多価有機カルボン酸エステルと、脂肪族炭化水素系多価有機カルボン酸アミドと、芳香族炭化水素系多価有機カルボン酸エステルと、芳香族炭化水素系多価有機カルボン酸アミドと、複素環式多価有機カルボン酸エステルと、複素環式多価有機カルボン酸アミドと、から

なる群より少なくとも 1 つを選択したものであることが好ましい。なお、脂肪族炭化水素系には、直鎖飽和、分岐飽和、直鎖不飽和、分岐不飽和、単環式、橋かけ環式、スピロ、環集合、テルペンなどが含まれる。また、芳香族炭化水素系には芳香族、縮合多環式などが含まれる。

#### 【 0 0 1 8 】

天然高分子繊維、再生高分子繊維、半合成高分子繊維、合成高分子繊維、または金属繊維から成る群のうち少なくとも 1 つを選択し、その繊維を用いて形成された濾材を用いることが好ましい。また、前記濾材が、セルロースの繊維から形成されたものであって、前記セルロースが有する水酸基の末端水素を置換することにより、前記濾材の孔面に、前記不溶解物のうち基準サイズ未満のものが付着することを抑制することが好ましい。

#### 【 0 0 1 9 】

本発明のポリマー溶液の濾過方法は、ポリマーを溶媒に溶解させたポリマー溶液中に含まれる不溶解物をセルロースの繊維から形成された濾材を用いて濾過するポリマー溶液の濾過方法において、前記セルロースが有する水酸基の末端水素を置換することにより、前記濾材の孔面に、前記不溶解物のうち基準サイズ未満のものが付着することを抑制する。また、前記水酸基の末端水素を置換するものが、飽和炭化水素基またはその誘導体と、不飽和炭化水素基またはその誘導体と、芳香族炭化水素基またはその誘導体と、からなる群より少なくとも 1 つのものであることが好ましい。特に、飽和炭化水素誘導体であるアシレート基を用いることがより好ましい。

#### 【 0 0 2 0 】

前記濾材が、セルロースの繊維から形成されたものであって、前記セルロースが有する水酸基の末端水素を酸の性質を備えた原子団に置換することにより、前記濾材の孔面に、前記不溶解物のうちの基準サイズ未満のものが付着することを抑制することが好ましい。

#### 【 0 0 2 1 】

本発明のポリマー溶液の濾過方法は、ポリマーを溶媒に溶解させたポリマー溶液中に含まれる不溶解物をセルロースの繊維から形成された濾材を用いて濾過す

るポリマー溶液の濾過方法において、前記セルロースが有する水酸基の末端水素を酸の性質を備えた原子団に置換することにより、前記濾材の孔面に、前記不溶解物のうち基準サイズ未満のものが付着することを抑制する。また、前記酸の性質を備えた原子団が、カルボン酸基と、カルボン酸塩と、スルホン酸基と、スルホン酸塩と、からなる群より少なくとも1つのものであることが好ましい。なお、本発明において、カルボン酸基とは ( $\text{—COOH}$ )、カルボン酸塩とは ( $\text{—COO} \cdot \text{M}$ )、スルホン酸基とは ( $\text{—SO}_3\text{H}$ )、スルホン酸塩とは ( $\text{—SO}_3 \cdot \text{M}$ ) をそれぞれ意味している。通常 ( $\text{—COOH}$ ) は、カルボキシル基と称されるが、本発明では、カルボン酸基と称することとする。また、Mは、解離すると陽イオンとなるものを意味している。このMが陽イオンになった際は、+1価に限定されずに、+2価以上の陽イオンになるものも含まれる。

#### 【0022】

前記基準サイズ以上の不溶解物は、前記濾材により除去されることが好ましい。また、前記基準サイズが、 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。さらには、前記ポリマー溶液が前記濾材により濾過される際に、そのポリマー溶液の流量を一定にすることが好ましい。また、前記流量が、 $50\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr}) \sim 250\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})$  の範囲であることが好ましい。

#### 【0023】

前記ポリマーがセルロースエステルであることが好ましく、より好ましくはセルロースアシレートであり、さらにより好ましくはセルロースアセテートであり、最も好ましいのはセルローストリアセテートである。

#### 【0024】

前記溶媒に、塩素系有機溶媒を主溶媒として用いたり、非塩素系有機溶媒を主溶媒として用いたりすることが好ましい。

#### 【0025】

本発明には、前述した様々な形態のポリマー溶液の濾過方法を含むポリマー溶液の製造方法も含まれる。また、本発明には、前記ポリマー溶液の製造方法によって得られたポリマー溶液を用いた溶液製膜方法も含まれる。さらに、前記ポリマー溶液の製造方法によって得られたポリマー溶液を用いて溶液製膜を行う際に

、その溶液製膜を共流延法により行う溶液製膜方法も含まれる。さらには、前記ポリマー溶液の製造方法によって得られたポリマー溶液を用いて溶液製膜を行う際に、その溶液製膜を逐次流延法により行う溶液製膜方法も含まれる。また、前記ポリマー溶液の製造方法によって得られたポリマー溶液を用いて溶液製膜を行う際に、その溶液製膜を共流延と逐次流延とを組み合わせる方法も本発明に含まれる。

#### 【0026】

本発明には、前述したいずれかの溶液製膜方法により製膜されたフィルムも含まれる。また、本発明には前記フィルムを用いて構成された偏光板保護フィルムも含まれる。さらに、本発明には前記偏光板保護フィルムを用いて構成された偏光板も含まれる。また、本発明には前記偏光板を用いて構成された液晶表示装置も含まれる。

#### 【0027】

本発明には、前記フィルムを用いて構成された光学補償フィルムも含まれる。また、本発明には前記光学補償フィルムを用いて構成された液晶表示装置も含まれる。さらに、本発明には前記フィルムを用いて構成された写真感光材料も含まれる。

#### 【0028】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るポリマー溶液（ドープ）の濾過方法及び製造方法並びにそのポリマー溶液を用いた溶液製膜方法について説明する。説明は、ドープの原料（ポリマー、溶媒、添加剤）、ドープの濾過方法、ドープの製造方法の順に行う。そして、そのドープを用いた溶液製膜方法によるフィルムの製膜方法を説明し、最後にそのフィルムを用いた製品について説明する。

#### 【0029】

##### [ポリマー]

本発明に用いられるポリマーは特に限定されないが、セルロースエステルを用いることが好ましい。また、セルロースエステルの中では、セルロースアシレートを用いることが好ましく、特に、セルロースアセテートを使用することが好ま

しい。さらに、このセルロースアセテートの中では、その平均酢化度が57.5ないし62.5%（置換度：2.6ないし3.0）のセルローストリアセテート（TAC）を使用することが最も好ましい。なお、セルローストリアセテートの場合には、その原料が綿花リンタのものと木材パルプのものがあり、本発明では綿花リンタ、木材パルプのいずれをも用いることが可能であり、それらを混合したものをを用いてもよい。酢化度とは、セルロース単位重量当りの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM：D-817-91（セルロースアセテート等の試験方法）におけるアセチル化度の測定および計算に従う。本発明では、セルロースアシレート粒子を使用し、使用する粒子の90重量%以上が0.1ないし4mmの粒子径、好ましくは1ないし4mmを有する。また、好ましくは95重量%以上、より好ましくは97重量%以上、さらに好ましくは98重量%以上、最も好ましくは99重量%以上の粒子が0.1ないし4mmの粒子径を有する。さらに、使用する粒子の50重量%以上が2ないし3mmの粒子径を有することが好ましい。より好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上、最も好ましくは90重量%以上の粒子が2ないし3mmの粒子径を有する。セルロースアシレートの粒子形状は、なるべく球に近い形状を有することが好ましい。

#### 【0030】

##### 〔溶媒〕

本発明に用いられる溶媒を、塩素系有機溶媒を主溶媒とすることも、非塩素系有機溶媒を主溶媒とすることも可能である。塩素系有機溶媒とは、一般的にハロゲン化炭化水素化合物を意味しており、代表的な例として、ジクロロメタン（塩化メチレン）、クロロホルムが挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明において、ジクロロメタンが70重量%～90重量%の範囲であり、アルコール類が15重量%～30重量%の範囲の混合溶媒を用いることが最も好ましい。しかしながら、本発明においてドープを構成する塩素系有機溶媒（ジクロロメタン）を主溶媒としたときに、他の溶媒との混合比は、前述した範囲に限定されるものではない。また、塩素系有機溶媒を単独（100重量%）で用いても良い。

#### 【0031】

また非塩素系有機溶媒としては、エステル類、ケトン類、エーテル類、アルコール類などがあるが、これらに限定されるものではない。溶媒は、市販品の純度であれば、特に制限される要因はない。溶媒は、単独（100重量%）で使用しても良いし、炭素数1ないし6のエステル類、ケトン類、エーテル類、アルコール類を混合して使用するものでもよい。使用できる溶媒の例には、エステル類（例えば、酢酸メチル、メチルホルメート、エチルアセテート、アミルアセテート、ブチルアセテートなど）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなど）、エーテル類（例えば、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテルなど）、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、1-ブタノールなど）などが挙げられる。なお、本発明に用いられる有機溶媒には、前述した塩素系有機溶媒と非塩素系有機溶媒とを混合して用いることも可能である。

#### 【0032】

本発明において、酢酸メチルが70重量%～90重量%の範囲であり、アセトンが5重量%～15重量%の範囲であり、アルコール類（特に、メタノール、1-ブタノール）が5重量%～15重量%の範囲の混合溶媒を用いることが最も好ましい。しかしながら、本発明においてドープを構成する非塩素系有機溶媒（酢酸メチル）を主溶媒としたときに、他の溶媒との混合比は、前述した範囲に限定されるものではない。

#### 【0033】

##### [添加剤]

本発明のドープ中には添加剤を添加してもよい。添加剤としては、例えば、可塑剤、紫外線吸収剤などがある。可塑剤としては、リン酸エステル系（例えば、トリフェニルホスフェート（以下、TPPと称する）、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート（以下、BDPと称する）、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェートなど）、フタル酸エステル系（例えば、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレートなど）、グリコール酸エステル系（例えば、トリアセチン、トリブチ



リン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなど）及びその他の可塑剤を用いることができる。

#### 【0034】

紫外線吸収剤としては例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物及びその他の紫外線吸収剤を用いることができる。特に好ましい紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系化合物やベンゾフェノン系化合物である。

#### 【0035】

さらにドーブには、必要に応じてその他の種々の添加剤、例えば、離型剤、剥離促進剤、フッ素系界面活性剤などをドーブの調製前から調製後のいずれかの段階で添加してもよい。

#### 【0036】

##### [ドーブの濾過方法]

本発明においては、基準サイズ未満の不溶解物は、濾材により除去されないようにすることで、濾材の寿命を延ばすことが可能となる。本発明では、（１）ドーブ中で酸の性質を有する物質（以下、酸物質と称する）を添加して、不溶解物が濾材の孔面に付着することを抑制する。（２）濾材の孔面から露出している官能基を、不溶解物との間に第１タイプ水素結合が生じ難いものに置換して不溶解物が付着することを抑制する。（３）前記（１）及び（２）を同時に行うことで、基準サイズ未満の不溶解物の濾材孔面への付着を最も抑制する。（４）濾材の孔面から露出している官能基を酸の性質を有するものに置換して、酸物質の添加を行うことなく、不溶解物が濾材の孔面に付着することを抑制する。本発明のポリマー溶液の濾過方法は、これら（１）～（４）の形態によって、濾材寿命を延ばすことが可能となる。

#### 【0037】

##### (濾材)

本発明に用いられる濾材は、その表面積を大きくするために、繊維から形成さ

れていることが好ましい。その繊維の素材としては、特に限定されるものではないが、天然高分子繊維（例えば、セルロース繊維など）、再生高分子繊維（例えば、ビスコースレーヨンなど）、半合成高分子繊維（例えば、アセテート繊維）、合成高分子繊維（例えば、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維など）、金属繊維（例えば、ステンレス繊維など）が挙げられる。本発明においては、前述したものに限定されるものではないが、前記（2）～（4）の形態を容易に行うためにセルロース繊維を用いることが好ましい。前述した各種の繊維を単独で用いたものであっても良く、種類が異なる複数の繊維から濾材を形成しても良い。なお、本発明に用いられる濾材の材料の形態は、繊維状のものに限定されるものではない。

### 【0038】

（不溶解物基準サイズ）

ドープ中に含まれていても製膜されたフィルムに影響を及ぼさない不溶解物の基準サイズは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましいが、フィルムの用途に応じて任意の値を選択することが可能である。以上、説明したように、ドープ中に含まれている不溶解物を除去しなければならないサイズは、製膜されたフィルムの用途により異なるため、前述したものに限定されるものではない。また、基準サイズ以上のサイズの不溶解物は、本発明で用いられる濾材により除去されることが好ましい。なお本発明においてサイズとは、原子団または分子における最大2点間距離を意味している。

### 【0039】

（1）ドープ中へ酸物質を添加する

ポリマーにTACを用いた場合に、基準サイズ未満の不溶解物は、主にカルボン酸カルシウム及びカルボン酸マグネシウム並びにそれらの誘導体である。従来の濾過方法では、これら化合物によって濾材の孔の閉塞を招いていた。しかしながら、これらの化合物がドープ中に含まれていても、その分子サイズ（なお、本発明では、分子とは会合体など1つの集合体になっているものも含む意味で用いる）が小さいため製膜されたフィルムの光学特性に影響を与えることはほとんど無い。そこで、これら化合物は濾材により除去しないことにより、濾材が使用で

きる時間（以下、濾材の寿命とも称する）を延ばすことが可能となる。なお、本発明において不溶解物は、濾材の孔面に付着することを抑制して濾材の寿命を延ばすことが好ましいが、濾材の孔面への付着を抑制するだけでなく、その他の要因によって濾材の孔を塞ぐことを抑制する方法も含まれる。例えば、前述した不溶解物が分子の形態のまま凝集することにより、見かけじょう大きな分子サイズになり、大きな分子サイズと同様の挙動を示す物として濾材の孔を塞ぐことを抑制しても良い。

#### 【0040】

前述した酸物質は、その物質を水に溶解させて、その水溶液が25℃のときの電離定数（ $pK_a$ ）が4.8以下のものを用いることが好ましい。なお、多塩基酸（多プロトン酸）を用いる場合には、その第1電離定数（ $pK_{a1}$ ）が前記条件のもとで4.8以下のものを用いることが好ましい。具体的には、無機酸（例えば、塩酸など）、有機酸（例えば、フェノールなど）、有機カルボン酸（例えば、酢酸、乳酸など）、多価有機カルボン酸（例えば、クエン酸、酒石酸など）、多価有機カルボン酸誘導体、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、多価有機カルボン酸誘導体については、後に詳細に説明する。

#### 【0041】

多価有機カルボン酸誘導体の基本骨格（多価有機カルボン酸）は、脂肪族炭化水素系（例えば、直鎖飽和、分岐飽和、直鎖不飽和、分岐不飽和、単環式、芳香族、縮合多環式、橋かけ環式、スピロ、環集合、テルペンなど）や、芳香族系炭化水素系（芳香族、縮合多環式など）や、複素環式（ヘテロ環）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

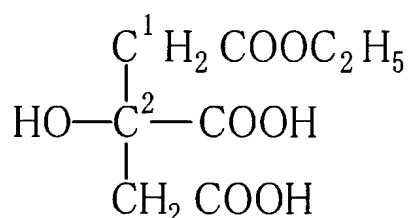
#### 【0042】

また、多価有機カルボン酸誘導体は、少なくとも1つのカルボン酸基（ $-COOH$ ）とし、少なくとも1つのカルボン酸塩（ $-COOM$ ；なお、Mは解離すると陽イオンとなるものを意味している）とを有している。また、さらに他のカルボン酸基が、エステル化（ $-C(=O)O-Q$ ；Qは、例えば、アルキル基、アリール(aryl)基などを意味している。）、アミド化（ $-CONH_2$ ）しているものを用いることが好ましい。例えば、多価有機カルボン酸エステルは、クエン

酸エチルエステルが挙げられる。しかしながら、本発明で用いられる多価有機カルボン酸誘導体は、前述したものに限定されるものではない。なお、本発明においては、3基のカルボン酸基を有し溶媒に溶解し易く、その末端を置換することで、電離定数の調整を行うことが容易なクエン酸及びその誘導体を酸物質として用いることが好ましい。例えば、その誘導体としては、化1に示すようなクエン酸-1-エチルエステル（1位の炭素のカルボン酸基をエステル化したもの）が挙げられる。なお、2位の炭素（化1中のC<sup>2</sup>）のカルボン酸基をエステル化したクエン酸-2-エチルエステルも用いることができる。

## 【0043】

## 【化1】



## 【0044】

本発明において酸物質は、前述したものに限定されるものではない。また、ドープに酸物質を添加する量は、過剰であると製膜されたフィルムの特性が変わることがあり好ましくない。また、添加量が少ないと、後に説明する図2及び図4のモデルに従った濾過が進行し難い場合が生じる。そこで、本発明において、酸物質にクエン酸またはクエン酸エチルエステルを用い、前記ポリマーにTACを用いた場合にはドープ中のCa, Mgイオンと同イオン当量であることが最も好ましい。一例としては、TACの重量に対して、クエン酸またはクエン酸エチルエステルのいずれかの添加重量比を300ppm～600ppmの範囲とすることが、図2及び図4のモデルに従った濾過が進行しやすくなるために好ましい。しかしながら、本発明において酸物質の添加重量比は、前述した範囲に限定されるものではない。

## 【0045】

図2を参考に本発明に係るドープの濾過方法について説明する。濾材10には

、セルロース繊維を用いており、孔面 10 a から孔 11 に対して、水酸基 ( $-OH$ ) とカルボン酸基 ( $-COOH$ ) とが露出している。ドープ 20 中に酸物質 ( $H-BA$ ; なお、本発明において  $BA$  は、共役塩基を示している) 21 が添加されていると、図 2 (a) に示すように水素イオン ( $H^+$ ) 21 a と陰イオン ( $BA^-$ ) 21 b とに解離する。ドープ 20 中に水素イオン ( $H^+$ ) が存在するから、図 2 (a), (b) に示すようにカルボン酸基 14, 18 から水素イオン ( $H^+$ ) の解離が抑制される。また、不溶解物 15 は、ドープ 20 中でカルボン酸カルシウム陽イオン ( $R-COOCa^+$ ) 15 a と陰イオン ( $X^-$ ) 15 b とに解離する。

#### 【0046】

孔面 10 a には、陽イオンとイオン結合しやすい陰イオンがほとんど存在していないので、カルボン酸カルシウム陽イオン ( $R-COOCa^+$ ) 15 a は、図 2 (c) に示すように溶液中で最も安定して存在する +2 価のカルシウム陽イオン ( $Ca^{2+}$ ) 15 d を放出する。そして、残ったカルボン酸陰イオン ( $R-COO^-$ ) は、ドープ 20 中に添加された水素イオン ( $H^+$ ) 21 a と結合し、安定したカルボン酸 ( $R-COOH$ ) 15 c となる。カルボン酸 15 c の  $C=O$  結合の酸素と水酸基 17 の末端水素との間に第 1 タイプ水素結合 17 a が生じる。また、カルボン酸基 18 の末端水素との間で第 2 タイプ水素結合 18 a が生じる。

#### 【0047】

このように、本実施形態のポリマー溶液の濾過方法では、不溶解物が濾材の孔面に付着する原因の 1 つであったイオン結合 (図 1 参照) の寄与が無くなるため、不溶解物 15 の濾材 10 への付着が抑制される。なお、カルシウム陽イオン ( $Ca^{2+}$ ) 15 d、水素イオン ( $H^+$ ) 21 a と、陰イオン ( $BA^-$ ) 21 b とは、結合して塩を形成する場合もあるが、イオンのままドープ 20 中で存在していることもある。いずれの場合であっても、それらがドープ 20 中に存在していても、実用上の範囲においては、製膜されたフィルムの特性に影響を及ぼすことはない。

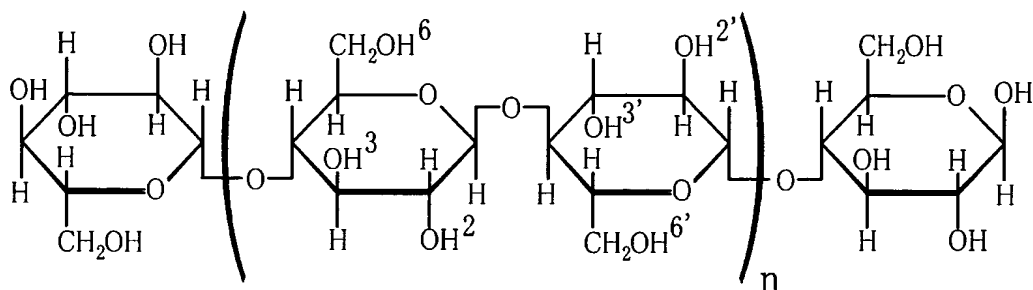
#### 【0048】

(2) 孔面から露出している官能基を他の置換基で置換

図3を参考に本発明に係るドープの濾過方法について他の実施形態を説明する。セルロース繊維は、化2に示すようにセルロース繊維のセルビオース基中には6個の水酸基（ $-\text{OH}^2$ 、 $-\text{OH}^3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}^6$ 、 $-\text{OH}^{2'}$ 、 $-\text{OH}^{3'}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}^{6'}$ ）が存在している。

【0049】

【化2】



【0050】

化2に示したセルロース繊維から形成された濾材30の孔面30aから孔31に露出している水酸基（ $-\text{O}-\text{H}$ ）の末端水素（ $-\text{H}$ ）を置換する置換基（ $-\text{R}'$ ）としては、飽和炭化水素基（例えば、メチル基（ $-\text{CH}_3$ ）、エチル基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）、*tert*-ブチル基（ $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ）など）または飽和炭化水素基誘導体であるアシレート基（例えば、アセチル基（ $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ）、プロピオニル基（ $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ）、イソブチリル基（ $-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ）、バレリル基（ $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ）など）、不飽和炭化水素基（例えば、ビニル基（ $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）、イソプロペニル基（ $-\text{C}(\text{CH}_2)=\text{CH}_2$ ）など）または不飽和炭化水素基の誘導体、芳香族炭化水素基（例えば、フェニル基（ $-\text{C}_6\text{H}_5$ ）など）、芳香族炭化水素基の誘導体などの疎水性の置換基が挙げられる。なお、本発明において、置換基のうち、バレリル基を用いることが好ましいが、前記末端水素を置換する置換基は前述したものに限定されるものではない。また、本発明において、置換基には、複数の原子が結合、会合などにより構成されている原子団も含まれる。

【0051】

末端水素の置換方法は、置換基 $\text{R}'$ がバレリル基（Valeryl； $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ）

2) 3-CH<sub>3</sub>) の場合、セルロースから形成された濾材 30 とバレリアン酸 (Valeric acid ; CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-COOH) とを用いて 70% の水酸基をエステル化することが好ましいが、これに限定されるものではない。

#### 【0052】

図 3 (a) に示すように、ドープ 12 は孔 31 中を流れている。このドープ 20 には、不溶解物 15 が含まれている。また、孔面 30a からは、置換基 (-OR') 32 と置換されなかった水酸基 (-OH) 33 とセルロース中の不純物として含有していたカルボン酸基 34, 35 とが孔 31 に露出している。また、カルボン酸基 34 は、ドープ 12 中で、水素イオン (H<sup>+</sup>) 34a を放出してカルボン酸陰イオン (-COO<sup>-</sup>) 34b となっている。不溶解物 15 は、イオンがドープ 12 中に含まれることにより、図 3 (b) に示すようにカルボン酸カルシウム陽イオン (R-COOCa<sup>+</sup>) 15a と、陰イオン (X<sup>-</sup>) 15b とに容易に解離する。

#### 【0053】

図 3 (c) に示すようにカルボン酸カルシウム陽イオン 15a は、孔面 30a に存在しているカルボン酸陰イオン 34b に引きつけられてイオン結合 16a, 16b により結合し、ジカルボン酸カルシウム 15e となる。また、近接した位置にあるカルボン酸基 35 の末端水素と、ジカルボン酸カルシウム 15e の C=O 結合との間には、第 2 タイプ水素結合 35a が生じるが、この結合は前述したように不溶解物の濾材への付着にほとんど寄与しない。このように、本実施形態では、不溶解物が濾材の孔面に付着する原因の 1 つであった第 1 タイプ水素結合の寄与がほとんど生じないため、不溶解物 15 の濾材 30 への付着が抑制される。

#### 【0054】

(3) 酸物質の添加 (1) と官能基を他の置換基で置換 (2) との併用

前述した酸物質のドープへの添加 (図 2 参照) と、水酸基の末端水素の置換 (図 3 参照) とを併用して行うことが、本発明においては最も好ましい形態である。以上説明したように、セルロース繊維の末端水素を炭化水素系の原子団で置換することにより、濾材の孔面を疎水化することが可能となる。また、その疎水化

の指標としては、水との接触角が  $40^\circ$  以上であることが好ましい。また、併用した例を図 4 を用いて説明する。なお、本実施形態は、図示したものに限定されるものでない。

#### 【0055】

図 4 (a) に示すようにカルボン酸基 34, 35 は、ドーブ 20 中に含有している水素イオン ( $H^+$ ) 21a により、末端水素原子が水素イオンとしてドーブ中に放出されることが抑制されている。また、不溶解物 15 は、図 4 (b) に示すようにドーブ 20 中でカルボン酸カルシウム陽イオン ( $R-COOCa^+$ ) 15a と陰イオン ( $X^-$ ) 15b とに解離する。

#### 【0056】

孔面 30a には、陽イオンとイオン結合しやすい陰イオンがほとんど存在していないので、カルボン酸カルシウム陽イオン ( $R-COOCa^+$ ) 15a は、図 4 (c) に示すように溶液中で最も安定して存在する +2 価のカルシウム陽イオン ( $Ca^{2+}$ ) 15d を放出する。そして、残ったカルボン酸陰イオン ( $R-COO^-$ ) は、ドーブ 20 中に添加された水素イオン ( $H^+$ ) 21a と結合し、安定したカルボン酸 ( $R-COOH$ ) 15c となる。カルボン酸 15c とカルボン酸基 34 の末端水素との間で第 2 タイプ水素結合 34c が生じるが、第 1 タイプの水素結合は、水酸基 33 が置換基 ( $-O-R'$ ) に置換されているのでほとんど生じない。そこで、本実施形態のポリマー溶液の濾過方法では、不溶解物が濾材の孔面に付着する原因であったイオン結合の寄与と、第 1 タイプ水素結合との両方が無くなるため、不溶解物 15 の濾材 30 への付着が最も抑制される。なお、カルシウム陽イオン ( $Ca^{2+}$ ) 15d、水素イオン ( $H^+$ ) 21a と、陰イオン ( $BA^-$ ) 21b とは、結合して塩を形成する場合もあるが、イオンのままドーブ 20 中で存在していることもある。いずれの場合であっても、それらがドーブ 20 中に存在していても、実用上の範囲においては、製膜されたフィルムの特性に影響を及ぼすことはない。

#### 【0057】

(4) 水酸基の末端水素を酸の性質をもつものに置換

図 5 を参考に本発明に係るドーブの濾過方法について他の実施形態を説明する



。前記化2に示したようにセルロースのセルビオース基中には6個の水酸基 ( $-\text{OH}^2$ 、 $-\text{OH}^3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}^6$ 、 $-\text{OH}^{2'}$ 、 $-\text{OH}^{3'}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}^{6'}$ ) が存在している。

#### 【0058】

前記酸の性質を有する原子団として、カルボン酸基 ( $-\text{Z}-\text{COOH}$ ) が挙げられる。なおZは、アルキル鎖 ( $\text{R}1$ 、例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、など) またはその誘導体 ( $-\text{CO}-\text{R}1$ ;  $\text{R}1$ は前述のアルキル鎖を意味している)、アリール (aryl) 基などを示している。Zは以下の説明においても同じ意味で用いる。または、カルボン酸塩 ( $-\text{Z}-\text{COO}-\text{M}^{\text{I}}$ 、 $(-\text{Z}-\text{COO})_2\text{M}^{\text{II}}$ ;  $\text{M}^{\text{I}}$  はアルカリ金属などを示し、 $\text{M}^{\text{II}}$  は、マグネシウムやアルカリ土類金属などを示している。これらの表記は、以下の説明においても同様である。) も挙げられる。スルホン酸基 ( $-\text{Z}-\text{SO}_3\text{H}$ ) も用いることが可能である。または、スルホン酸塩 ( $-\text{Z}-\text{COOM}^{\text{I}}$ 、 $(-\text{Z}-\text{COO})_2\text{M}^{\text{II}}$ ) なども用いることが可能である。なお、本発明に用いられる原子団としてはZが、 $(\text{CO}-(\text{CH}_2)_2)$  である3-カルボキシプロパニル基 ( $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ ) を用いることが好ましい。本発明において、酸を付与することにより濾材側の酸と異物の酸との間に斥力が働き、異物の付着を抑制していると思われる。

#### 【0059】

末端水素の置換方法は、酸の性質を有する官能基として3-カルボキシプロパニル基 ( $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ ) に置換する場合、セルロースから形成された濾材50とコハク酸 ( $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ ) とを反応させて50%の水酸基を置換することが好ましい。なお、本発明において水酸基の末端水素を酸の性質を有する官能基、原子団に置換する方法は、前述したものに限定されるものではない。

#### 【0060】

図5(a)に示すように、ドープ12は孔51を流れ、前述した不溶解物15が含まれている。また、孔面50aからは、置換基 ( $-\text{O}-\text{Z}-\text{COOH}$ ) 52と置換されなかった水酸基 ( $-\text{OH}$ ) 53とセルロース中の不純物であるカルボ

ン酸基 54, 55 とが孔 51 に露出している。また、置換基 52 は、ドープ 12 中に、水素イオン ( $H^+$ ) 52a を放出してカルボン酸陰イオン ( $-O-Z-COO^-$ ) 52b となる (図 5 (b) 参照)。不溶解物 15 は、水素イオン 52a がドープ 12 中に含まれることにより、図 5 (b) に示すようにカルボン酸カルシウム陽イオン ( $R-COO-Ca^{2+}$ ) 15a と、陰イオン ( $X^-$ ) 15b とに容易に解離する。また、カルボン酸基 54, 55 は、置換基 52 から水素イオン 52a が放出されているので、水素イオンの放出をほとんど行わない。

#### 【0061】

孔面 50a からは、置換基 52 が水素イオン 52a を放出したカルボン酸陰イオン 52b が存在しているが、このカルボン酸陰イオン 52b はドープ 12 中では安定に存在するためカルボン酸カルシウム陽イオン 15a とは、ほとんどイオン結合が生じない。そこで、カルボン酸カルシウム陽イオン ( $R-COO-Ca^{2+}$ ) 15a は、図 5 (c) に示すように溶液中で最も安定して存在する +2 価のカルシウム陽イオン ( $Ca^{2+}$ ) 15d を放出し、残ったカルボン酸陰イオン ( $R-COO^-$ ) は、ドープ 12 中に存在している水素イオン ( $H^+$ ) 52a と結合し、安定したカルボン酸 ( $R-COOH$ ) 15c となる。カルボン酸 15c の  $C=O$  結合の酸素と水酸基 53 の末端水素との間に第 1 タイプ水素結合 53a が生じる。また、カルボン酸基 55 の末端水素との間で第 2 タイプ水素結合 55a が生じる。

#### 【0062】

このように、本実施形態のポリマー溶液の濾過方法では、不溶解物が濾材の孔面に付着する原因の 1 つであったイオン結合の寄与が無くなり、また第 1 タイプ水素結合 53a も、半数の水酸基が置換されているために、付着への寄与がかなり低下するため、不溶解物 15 の濾材 50 への付着が抑制される。なお、カルシウム陽イオン ( $Ca^{2+}$ ) 15d、陰イオン ( $X^-$ ) 15b とは、結合して塩を形成する場合もあるが、イオンのままドープ 20 中で存在していることもある。いずれの場合であっても、それらがドープ 20 中に存在していても、実用上の範囲においては、製膜されたフィルムの特性に影響を及ぼすことはない。

#### 【0063】

本実施形態によれば、ドープ中に酸物質を添加することなく、不溶解物が濾材に付着することを抑制できる。そこで、ドープに添加する酸物質、特にドープ中に残存する共役塩基から形成された陰イオン ( $BA^-$ ) が存在しないために、製膜されたフィルムの光学特性などを変化させる因子を減らすことが可能となる方法である。

#### 【 0 0 6 4 】

以上、本発明に係るポリマー溶液の濾過方法について説明した。本発明は、前述の図面を用いて説明した形態に限定されるものではない。例えば、図 5 で示した (4) 水酸基の末端水素を酸の性質をもつものに置換してポリマー溶液を濾過する方法で、ドープ中に酸物質を添加したものを用いることも可能である。また、ドープを濾過する際の送液量は、一定流量であることが、均一にドープを濾過するために好ましい。その流量は、 $50\text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{h r}) \sim 250\text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{h r})$  の範囲で一定流量であることが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。また、ポリマー溶液 (ドープ) を濾過する際に、本発明に係る濾過方法のモデルに従うためには、ドープの温度が  $20^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$  の数値範囲であることが、好ましいがこの数値範囲に限定されるものではない。それは、用いられるドープ用溶媒、除去する不溶解物、除去しない不溶解物などに応じて、最も適切な温度範囲を決めることが最も好ましい。

#### 【 0 0 6 5 】

##### [ポリマー溶液の製造方法]

図 6 に本発明に係るポリマー溶液 (ドープ) の製造方法に用いられるドープ製造ライン 60 を示す。なお、製造ライン 60 では、前述した図 4 に示したようにドープ中に酸物質を添加し、濾過装置の濾材にセルロース繊維を用いて水酸基の末端水素を置換するポリマー溶液 (ドープ) の濾過方法を用いている。ドープの製造方法は、始めに前述した溶媒に前述した酸物質を添加し、均一に混合した酸物質含有溶媒 (以下、単に溶媒と称する) 調整工程 (図示しない) を行った後に、その溶媒を溶媒タンク 61 に仕込む。なお、酸物質の添加量は後述するポリマーの重量に対して  $50\text{ ppm} \sim 2000\text{ ppm}$  の重量比の範囲になるように予め算出し、溶媒に添加することが好ましい。しかしながら本発明は、その範囲に限

定されるものではない。また以下の説明においては溶媒に混合溶媒を用いるときも、単に溶媒と称する場合もある。次に、溶媒タンク 61 から必要な量の溶媒を溶解タンク 62 に送液する。この溶媒は、溶媒タンク 61 と溶解タンク 62 との間に取り付けられている溶媒タンク開閉バルブ 63 により、送液量を調整しながら送液される。

#### 【0066】

次に、計量器 64 に仕込まれているポリマーを溶解タンク 62 に計量しながら送り込む。ポリマーは、前述した溶媒に対して 15 重量%～25 重量%仕込むことが好ましく、より好ましくは 15 重量%～25 重量%仕込むことである。これにより調製されたドープを製膜して得られるフィルムの品質が良好なものが得られる。しかしながら、本発明において溶媒に仕込むポリマー量は前述した範囲に限定されるものではない。なお、ポリマーには TAC を用いることが好ましいが、これに限定されるものではない。

#### 【0067】

さらに、可塑剤タンク 65 から可塑剤を溶解タンク 62 に送り込む。可塑剤タンク 65 と溶解タンク 62 との間には、可塑剤タンク開閉バルブ 66 が取り付けられており、必要量の可塑剤を溶解タンク 62 に送り込むことが可能となっている。なお、可塑剤には、TPP、BDP を用いることが好ましいが、これらに限定されるものではない。

#### 【0068】

図 6 では、可塑剤を溶媒に溶解させた溶液として、溶解タンク 62 に送り込んでいるが、本発明はこの方法に限定されない。可塑剤が常温で液体の場合には、その液体の状態で溶解タンク 62 に送り込むことも可能である。また、可塑剤が固体の場合には、計量器を用いて溶解タンク 62 に送り込むことも可能である。なお、本発明において溶解タンク 62 に送り込む可塑剤の量は、前述したポリマーに対して 5 重量%～20 重量%であると、調製されたドープから製膜されたフィルムの可塑性が製品として最も好ましい柔軟性を持つものが得られる。しかしながら、本発明において溶解タンクに送り込む可塑剤の量は前述した範囲に限定されるものではない。

## 【0069】

また、前述した説明においては、溶解タンク 62 に仕込む順番が、溶媒、ポリマー、可塑剤の順であったが、本発明は必ずしもこの順に限定されるものではない。例えば、ポリマーを計量し、溶解タンク 62 に送り込んだ後に、好ましい量の溶媒を送液することも可能である。また、可塑剤は必ずしも溶解タンク 62 に予め送り込む必要はなく、後の工程でポリマーと溶媒との混合物（以下、これらの混合物もドープまたはドープ原液と称する場合がある）に、混合することもできる。また、溶解タンク 62 に可塑剤以外の前述した添加剤（例えば、紫外線吸収剤など）を送り込むことも可能である。

## 【0070】

溶解タンク 62 には、モータ 67 により回転する攪拌翼 68 が備えられている。攪拌翼 68 が回転することにより、溶解タンク 62 内に送り込まれていた溶媒、ポリマー、必要に応じて送り込まれていた可塑剤及びその他の添加剤を攪拌することで、溶媒にポリマーなどの溶質を粗溶解させる。粗溶解とは、溶質が完全に溶媒に溶解していない状態を意味している。以下の説明においてこの粗溶解した液を粗溶解液 69 と称する。なお、本発明において粗溶解液 69 を調製するために、溶解タンク 62 中で攪拌翼 68 により攪拌する時間は、30～90分であることが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。

## 【0071】

貯蔵タンク 70 に一旦粗溶解液 69 を送り込み、溶解タンク 62 内を空にして、粗溶解液 69 を形成する工程を繰り返す連続バッチ式で行うことが、コストの点から好ましい。貯蔵タンク 70 にも、モータ 71 で回転する攪拌翼 72 が備えられており、送り込まれた粗溶解液 69 を攪拌し、均一にする。貯蔵タンク 70 内の粗溶解液 69 は、ポンプ 73 により配管 74 を通り加熱器 75 に送液される。なお、本工程は、図示したものに限定されるものではない。

## 【0072】

ポンプ 73 から加熱器 75 へ粗溶解液 69 を送液する際に、配管 74 が保温あるいは加熱されていることが好ましい。粗溶解液 69 が配管 74 内を送液される際にも加熱されることで、粗溶解液 69 中の溶媒に溶解していないポリマーなど

の溶質の溶解が進行するために、短時間でドープを調製することができる。

#### 【0 0 7 3】

次に、加熱器 7 5 により粗溶解液 6 9 を加熱することでフィルムの製膜に必要なポリマーなどの溶質が溶解したドープを調製することができる。加熱時間は 5 ～ 3 0 分、加熱温度は 6 0 ～ 1 2 0 ℃であることが好ましいが、これら範囲に限定されるものではない。5 分未満であると、ドープの調製が完全に行われずおそれが生じ、3 0 分を超えて加熱しても、完全に必要な溶質成分が溶媒に溶解しているために時間の無駄であるとともに、調製されたドープの変質を招くおそれがあるからである。また、加熱温度も 5 0 ℃未満であると、ドープの調製が完全に行われずおそれが生じ、1 2 0 ℃を超えると必要な溶質成分の変性を招くおそれがあるからである。

#### 【0 0 7 4】

加熱器 7 5 には、ドープを効率良く調製するために多管式熱交換器（シェル & チューブ方式）や 2 重管以上の管を備え加熱手段を有する静的混合攪拌器（スタチックミキサとも称する）などのインラインミキサを用いることが、ドープ調製時間を短縮するために好ましい。特に熱交換効率の観点から、スパイラル式熱交換器を用いることがより好ましい。スパイラル式熱交換器は、2 枚の板を中心部から渦巻状に巻きあげ、2 つの流路から構成されている。この構造は、プロセス液の流路断面積に対して、伝熱面積を広くとれるために、熱交換効率に極めて優れた機器である。また、加熱器 7 5 の材質は、耐食性の高いものを用いることが好ましく、具体的にはステンレス、チタン、ハステロイ（商品名）などから形成されたものを用いることがより好ましい。これにより、溶解タンク 6 2 の容量を変更することなく、ドープの量産のためのスピードアップが可能となる。

#### 【0 0 7 5】

加熱器 7 5 により調製されたドープを冷却器 7 6 に送り、ドープを構成している主要溶媒の沸点以下まで冷却することが、良好な品質のフィルムを製膜するためのドープを調製するために好ましい。なお、本発明において粗溶解液 6 9 からドープを調製する方法は、必ずしも前述した加熱器 7 5 により行う必要はない。例えば、配管 7 4 を加熱して粗溶解液 6 9 を送液するだけで、ドープを調製でき

ることも場合によっては可能である。または貯蔵タンク 7 0 で、攪拌翼 7 2 を急速回転することでドープを調製することも場合によっては可能である。これらのように粗溶解液 6 9 からドープを調製する方法は、必ずしも前述した加熱器 7 5 による加熱方法に限定されるものではない。

#### 【0 0 7 6】

前述した方法で調製されたドープは、ポンプ 7 7 により切替器 7 9 を介して選択された濾過装置 8 0 に送液される。図では、濾過装置を 2 台示したが、本発明は図示した形態に限定されず、切替器を用いずに 1 台であってもよいし、3 台以上の濾過装置を配置して切替器により、任意の濾過装置を使用してもよい。

#### 【0 0 7 7】

濾過装置 8 0 の断面概略図を図 7 に示す。濾過装置 8 0 には、図 4 で示した濾材 3 0 が設けられている。先に詳細に説明したように、ドープ 2 0 中に含まれていた基準サイズ以上のサイズの不溶解物は、濾材 3 0 により捕捉されて除去される。また、基準サイズ未満の不溶解物は、ほとんど濾材 3 0 に捕捉されることなく濾過済みドープ（以下、この濾過済みドープも単にドープと称する場合もある）2 0 a として濾過装置 8 0 から送り出される。このように、本発明に係るドープ（ポリマー溶液）の濾過方法を用いることにより、濾材 3 0 の使用可能な時間（寿命）を 1. 2 ～ 2. 0 倍程度伸ばすことが可能となる。そのため、濾材交換のために切替器 7 9 で濾過装置を変更する際に生じるドープの組成変動などが生じる回数を減らすことが可能となり、ドープ製造ライン 6 0 を安定的に連続運転することが可能となる。

#### 【0 0 7 8】

なお、ドープ 2 0 を濾過装置 8 0 に一定流量で送液するために、濾過装置 8 0 の下流側に流量計 8 1 が取り付けられていることが好ましい。流量計 8 1 で測定された濾過済みドープ 2 0 a の流量値がポンプ 7 7 に送信され、ポンプ 7 7 の流量調整機構により、ドープの流量が調整された定量濾過方法にすることが、本発明においてはより好ましい。また、その流量は、 $50 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{h r}) \sim 250 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{h r})$  の範囲において、一定流量であることが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。なお、本発明は、他の濾過方法、例えば定圧濾

過方法などの他の公知の方法にも適用することが可能であり、またドープを濾過装置 8 0 に送液する場合に、一定流量で送液することに限定されるものではない。濾過装置 8 0 を通過して、基準サイズ以上の不溶解物が除去された濾過済みドープ 2 0 a はドープ用タンク 8 3 に送液される。

#### 【0 0 7 9】

濾過装置 8 0 を洗浄した後の廃液は、図示しない配管により濾材を洗浄した後に、溶媒再生タンク 8 4 に送り込まれる。この廃液は、図示しない溶液処理装置により処理された後に、ポンプ 8 5 によりリサイクル溶媒タンク 8 6 に送液される。このリサイクルされた溶媒は、ドープ調製用の溶媒として、溶解タンク 6 2 へ送り込まれて使用されることがコストの点から好ましい。なお、図では省略したが、濾過装置 8 0 を切り替える前に、新たに用いる濾過装置に予め調製されたドープを流しておくことが、ドープ製造ライン 6 0 を連続運転するためにより好ましい操作方法である。

#### 【0 0 8 0】

以上に、ドープ中への酸物質の添加と、濾材の孔面から孔に露出している水酸基の末端水素を疎水性原子団（置換基も含む）に置換するポリマー溶液の濾過方法（図 4 参照）を用いたポリマー溶液（ドープ）の製造方法について説明した。本発明に係るポリマー溶液の製造方法には、他のポリマー溶液の濾過方法を用いることも可能である。例えば、ドープ中で酸の性質を有する物質を添加するポリマー溶液の濾過方法（図 2 参照）、濾材の孔面から露出している官能基を水素結合が生じ難いものに置換するポリマー溶液の濾過方法（図 3 参照）、濾材の孔面から露出している官能基を酸の性質を有する原子団に置換して、酸物質の添加を行うこと必要がないポリマー溶液の濾過方法（図 5 参照）などが挙げられる。図 3 及び図 5 を用いて説明した本発明に係るポリマー溶液の濾過方法を用いてポリマー溶液の製造を行う際には、図 6 中の溶媒タンク 6 1 中へ仕込まれる溶媒に酸物質の添加は不要である。なお、図 5 を用いて説明した本発明に係るポリマー溶液の濾過方法を用いてポリマー溶液（ドープ）の製造を行う際には、溶媒タンクに仕込まれる溶媒中に酸物質を添加しても良い。

#### 【0 0 8 1】



また、図 6 に示したように溶媒中に酸物質を添加してポリマー溶液を製造（図 2 及び図 4 参照）する際に、前記説明では溶媒を溶媒タンク 6 1 に仕込む前に酸物質を添加する工程を行っていた。しかしながら、本発明に係るポリマー溶液の製造方法を行う際には、酸物質を添加する工程は、その工程に限定されず、図 6 のドープ製造ライン 6 0 中で、濾過装置 8 0 よりも上流側の任意の位置で添加することが可能である。なお、その添加位置がドープ中に酸物質を均一にし難い箇所である場合には、その箇所から下流の位置にスタチックミキサ（図示しない）をドープ製造ライン 6 0 中に取り付けることで、酸物質をドープに均一に混合することが可能になる。

### 【0 0 8 2】

#### [溶液製膜方法]

図 8 に本発明に係る溶液製膜方法に用いられるフィルム製膜装置 9 0 を示す。フィルム製膜装置 9 0 は、バンドゾーン 9 1 と乾燥ゾーン 9 2 とから構成されているものを示したが、本発明に用いられるフィルム製膜装置 9 0 は図示したもの限定されるものではない。前述した濾過済みドープ 2 0 a が仕込まれているドープ用タンク 8 3（図 6 参照）は、ポンプ 9 3 とフィルタ 9 4 とを介してフィルム製膜装置 9 0 に接続している。また、ドープ用タンク 8 3 には、モータ 9 5 により回転する攪拌翼 9 6 が取り付けられ、濾過済みドープ 2 0 a を均一にしている。

### 【0 0 8 3】

バンドゾーン 9 1 には、支持ローラ 9 7、9 8 に掛け渡された流延バンド 9 9 が設けられている。この流延バンド 9 9 は、図示しない駆動装置により支持ローラ 9 7、9 8 が回転すると、無端で移動し続ける。流延バンド 9 9 の上には、流延ダイ 1 0 0 が設けられている。濾過済みドープ 2 0 a は、ドープ用タンク 8 3 からポンプ 9 3 により送液され、フィルタ 9 4 で不純物が除去された後に流延ダイ 1 0 0 に送られる。フィルタ 9 4 は、ドープ用タンク 8 3 に濾過済みドープ 2 0 a が仕込まれている間に大気中に含まれているゴミ、ホコリなどを除去するために取り付けられているが、このフィルタ 9 4 を省略することも可能である。

### 【0 0 8 4】

流延ダイ 100 は、濾過済みドープ 20a を流延バンド 99 上に流延する。濾過済みドープ 20a は、流延バンド 99 で搬送されながら自己支持性を有するまで徐々に乾燥し、剥取ローラ 101 によって流延バンド 99 から剥ぎ取られフィルム 102 が形成される。このフィルム 102 は、テンタ式乾燥機（以下、テンタと称する）103 により搬送されながら乾燥される。なお、この際に少なくとも一軸以上が所定の幅に引き伸ばされることが好ましい。

#### 【0085】

テンタ 103 から乾燥ゾーン 92 に送られたフィルム 102 は、乾燥ゾーン 92 内で、複数のローラ 104 に巻き掛けられて搬送しながら乾燥する。乾燥後のフィルム 102 は、巻取機 105 に巻き取られる。乾燥ゾーン 92 内の温度は、50℃～150℃の範囲に制御されていることが、フィルム 102 の均一な乾燥のために好ましいが、この範囲に限定されるものではない。

#### 【0086】

なお、本発明において乾燥ゾーン 92 と巻取機 105 との間に冷却ゾーン（図示しない）を設けてフィルム 102 を冷却することもできる。この場合に、フィルム 102 を室温程度まで冷却することが好ましいが、その温度に限定されるものではない。また、フィルム 102 にナーリングを付与したり、耳切装置（図示しない）によりフィルム 102 を耳切り処理を行ったりしても良い。

#### 【0087】

なお、図 8 では、単層の流延ダイ 100 を用いた溶液製膜方法を示した。しかしながら、本発明は、その他の溶液製膜方法にも適用可能である。例えば、図 9 には示すようなマルチマニホールドを備えた流延ダイ 110 による共流延による溶液製膜方法についても適用することができる。この流延ダイ 110 は、複数（図 9 では、3 個）のマニホールドが設けられているマルチマニホールド型流延ダイである。マニホールド 111、112、113 に、それぞれ前述したドープの製造方法により調製された裏面層用ドープ、中間層用ドープ、表面層用ドープが注入されており、流延ダイ 110 の内部でそれぞれのドープを合流させた後に、流延リボン 114 を流延バンド 115 上に流延してフィルムを形成する。なお、本発明において、共流延する際の積層するドープの層数は、図示した 3 層に限定

されるものではない。また、共流延法は図示したマルチマニホールド方法に限定されず、フィードブロック方法などの公知のいずれの方法により行っても良い。

#### 【0088】

図10には、本発明を逐次的に流延（逐次流延）する溶液製膜方法に適用した例の概略の一部を示す。本方法では、バンドゾーン内に備えられた支持ローラ120、121に掛け渡された流延バンド122が設けられており、支持ローラ120、121が図示しない駆動装置により回転すると、流延バンド122も無端で移動する。流延バンド122の上には、2個の流延ダイ123、124が配置されている。各流延ダイ123、124からは、前述したドープ調製方法によりそれぞれ調製された裏面層用ドープ、表面層用ドープが流延され、フィルムが形成される。なお、本発明において、逐次流延による製膜は図示した2個の流延ダイを用いた実施形態に限定されず、3個以上の流延ダイを流延バンド122上に配置したものでも良い。また、本発明の溶液製膜方法には、前述した共流延法と逐次流延法をとを組み合わせた多層流延法も含まれる。なお、この多層流延法は、公知の装置（図示しない）を用いた方法により行うことが可能である。

#### 【0089】

[フィルム及びそのフィルムを用いた製品]

前述した溶液製膜方法で製膜されたフィルムは、偏光板保護膜（偏光板保護フィルム）として用いることができる。この偏光板保護膜をポリビニルアルコールなどから形成された偏光膜の両面に貼付することで偏光板を形成することができる。さらに、フィルム上に光学補償シートを貼付した光学補償フィルム、防眩層をフィルム上に積層させた反射防止膜などの光機能製膜として用いることもできる。これら製品から、液晶表示装置の一部を構成することも可能である。さらに、本発明の溶液製膜方法により得られたフィルムを写真感光材料のフィルムベース（支持体）として用いることも可能である。

#### 【0090】

##### 【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、始めに従来の濾過方法による実験を比較例として説明する。そして、

本発明に係る実験を実施例 1 ないし実施例 6 及び実施例 7 ないし実施例 9 として説明を行う。なお、実施例 2 ないし実施例 8 の説明は、実施例 1 と同じところは、省略した。

### 【0091】

#### [比較例]

ドーブの調製は、図 6 に示したドーブ製造ライン 6 0 を用いて行った。ドーブ調製用の溶媒には、ジクロロメタン（8 5 重量％）とメタノール（1 2 重量％）と 1 - ブタノール（3 重量％）とからなる混合溶媒を溶媒タンク 6 1 に仕込んだ後に、溶解タンク 6 2 に送液した。この混合溶媒 1 0 0 L に対して、ポリマーであるセルロースアセテート（置換度 2 . 8 4）2 3 k g を計量器 6 4 により溶解タンク 6 2 に送り込んだ。さらに、可塑剤である TPP と BDP の混合物（重量混合比；TPP：BDP＝2：1）1 . 2 k g が含まれている可塑剤溶液を可塑剤タンク 6 5 から溶解タンク 6 2 に送り込んだ。これらの混合物を出力 4 5 k W のモータ 6 7 により攪拌翼 6 8 を 8 0 r p m の速さで 3 0 分間攪拌して粗溶解液 6 9 を作製して、貯蔵タンク 7 0 に貯蔵した後に、加熱器 7 5 に送液して 8 5 ℃までインライン昇温し、1 0 分間保持した。ドーブ（後述する表 1 中では A 1 と称する）中のセルロースアセテートの濃度は 1 9 重量％であった。また、このドーブを濾過装置に通して濾過を行った。なお、濾過装置に設けられている濾材には、原料がパルプとリンターであるものを含んでいるセルロース繊維から形成され、平均孔径が 5 0 μ m、厚みが 1 . 2 m m のもの（後述する表 2 中では B 1 と称する）を用いた。そして、ドーブの製造を連続して行ったところ、4 5 時間でポンプ 7 7 の送液圧力が規定値を超えたため、その時間を濾材の寿命とした。なお、以下の実験（実施例 1 ないし実施例 6）においては、濾材の寿命は、比較例の実験での連続運転時間（4 5 時間）に対する比率で示す。

### 【0092】

#### [実施例 1]

ドーブの調製は、図 6 に示したドーブ製造ライン 6 0 を用いて行った。ドーブ調製用の溶媒には、ジクロロメタン（8 5 重量％）とメタノール（1 2 重量％）と 1 - ブタノール（3 重量％）とからなる混合溶媒を溶媒タンク 6 1 に仕込んだ

。そして、酸物質であるクエン酸 C 1 を後述するセルロースアセテートの重量に対して、300 ppm となるように混合溶媒に添加した。その後に、混合溶媒を溶解タンク 62 に送液した。この混合溶媒 100 L に対して、ポリマーであるセルロースアセテート（置換度 2.84）23 kg を計量器 64 により溶解タンク 62 に送り込んだ。さらに、可塑剤である TPP と BDP の混合物（重量混合比；TPP：BDP = 2：1）1.2 kg が含まれている可塑剤溶液を可塑剤タンク 65 から溶解タンク 62 に送り込んだ。これらの混合物を出力 45 kW のモータ 67 により攪拌翼 68 を 80 rpm の速さで 30 分間攪拌して粗溶解液 69 を作製して、貯蔵タンク 70 に貯蔵した後に、加熱器 75 に送液して 85℃までインライン昇温し、10 分間保持した。このドープ A 1 を濾過装置に通して濾過を行った（図 2 参照）。なお、濾過装置に設けられている濾材には、原料がパルプとリンターであるものを含んでいるセルロース繊維から形成され、平均孔径が 50  $\mu$ m、厚みが 1.2 mm のもの（B 1）を用いた。そして、ドープの製造を連続して行ったところ、54 時間で濾材の寿命に達した。比較例の実験に対して 1.2 倍、濾材の寿命が延びた。

### 【0093】

#### [実施例 2]

##### （濾材の第 1 処理方法）

原料がパルプとリンターであるものを含むセルロース繊維から形成された濾材（B 1）の孔面の処理を行った（図 3 参照）。セルロースの水酸基 33 の末端水素の置換基 32 をバレル基（R'； $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ）に置換する処理を行った。反応処理は、孔の平均孔径が 50  $\mu$ m、厚みが 1.2 mm のセルロース濾材（濾紙）を、濾紙重量の 1000 % 量のピリジンが仕込まれている反応容器内に入れた。そして、アシル化剤として（ $\text{C}_4\text{H}_9-\text{CO}-\text{Cl}$ ）を濾紙重量の 100 % を入れて、さらにアシル化触媒として 4-ジメチルアミノピリジン（DMA P；4-Dimethylaminopyridine）を濾紙重量の 1 % 反応容器内に入れた。そして、24 時間反応を行わせた後に、反応容器から濾紙を取り出してテトラヒドロフラン（THF）で洗浄を行った。セルロース原料中の水酸基の約 70 % をバレル基に置換した。

**【0094】**

ドープ調製用の混合溶媒に酸物質であるクエン酸を添加しないことと、濾材 30 に前述の処理を行ったものを用いた以外は、実施例 1 と同じ条件でドープを製造したところ、81 時間で濾材の寿命に達した。比較例の実験に対して 1.8 倍、濾材の寿命が延びた。

**【0095】****[実施例 3]****(濾材の第 2 処理方法)**

原料がパルプとリントーであるものを含むセルロース繊維から形成された濾材 (B1) の孔面の処理を行った (図 5 参照)。セルロースの水酸基 53 の末端水素を、酸の性質を有する官能基 (原子団) である 3-カルボキシプロピノル基 ( $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ ) に置換する処理を行った。なお、この場合には、図 5 中の置換基 52 の Z は、 $\text{CO}-(\text{CH}_2)_2$  となる。反応処理は、アシル化剤として、無水コハク酸 ( $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2$ ) を用いた以外は実施例 2 と同じ条件で行い、セルロース原料の約 50% の水酸基の末端水素を 3-カルボキシプロピノル基 52 に置換した。

**【0096】**

ドープ調製用の混合溶媒に酸物質であるクエン酸を添加しないことと、濾材 50 に前述の処理を行ったものを用いた以外は、実施例 1 と同じ条件でドープを製造したところ、67.5 時間で濾材の寿命に達した。比較例の実験に対して 1.5 倍、濾材の寿命が延びた。

**【0097】****[実施例 4]**

ドープ調製用の混合溶媒に酸物質であるクエン酸エチルエステル C2 をセルロースアセテートの重量に対して 600 ppm 添加し、濾材 (B1) には、前述の第 1 処理 (実施例 2 の処理と同じ) を行ったものを用いた以外は、実施例 1 と同じ条件でドープを製造 (図 4 参照したところ、90 時間で濾材の寿命に達した。比較例の実験に対して 2 倍、濾材の寿命が延びた。

**【0098】**

## [実施例 5]

ドープ調製用の混合溶媒に酸物質であるクエン酸を添加しないことと、濾材にポリプロピレンから形成され、平均孔径が  $30\ \mu\text{m}$ 、厚みが  $0.8\ \text{mm}$  のもの（B 2）を用いた以外は、実施例 1 と同じ条件でドープを製造したところ、72 時間で濾材の寿命に達した。比較例の実験に対して 1.6 倍、濾材の寿命が延びた。このように濾材にポリプロピレンのように疎水性のものを原料とした合成高分子繊維を用いることでも、濾材の寿命を延ばすことが可能であることが分かった。

## 【0 0 9 9】

## [実施例 6]

濾材にステンレス繊維を材料として形成され、平均孔径が  $10\ \mu\text{m}$ 、厚みが  $0.8\ \text{mm}$  のもの（B 3）を用いた以外は、実施例 1 と同じくクエン酸 C 1 をドープ中に加える条件でドープを製造したところ、58.5 時間で濾材の寿命に達した。比較例の実験に対して 1.3 倍、濾材の寿命が延びた。

## 【0 1 0 0】

## [実施例 7 及び実施例 8]

実施例 7 及び実施例 8 では、ドープ調製用の溶媒には、酢酸メチル（75 重量%）とアセトン（12.5 重量%）とメタノール（6.25 重量%）と 1-ブタノール（6.25 重量%）とからなる混合溶媒を用いた。また、セルロースアセテートは、置換度 2.75 のものを用い、混合溶媒 100 重量%に対して 19 重量%となるように調製して、セルロースアセテート溶液 A 2 を得た。酸物質にはクエン酸エチルエステル C 2 を前記セルロースアセテートの重量に対して 600 ppm 添加した以外は実施例 1 と同じ条件でドープを製造したところ、酸物質を添加しない従来の方法より濾過寿命を延ばすことができた。このように、本発明では、セルロースアセテート溶液の主溶媒に酢酸メチルを用いる際にも、適用可能であることが分かった。さらに、実施例 8 では、濾材（B 1）には、前述した第 1 処理（実施例 2 の処理と同じ）を行い、その他の条件は実施例 7 と同じ条件でドープを製造したところ、濾材の寿命は実施例 7 の 2.5 倍となり、本発明を適用することが極めて有効であることが分かった。

**【0 1 0 1】**

次に、実施例 1 ないし実施例 8 で得られたドープから、図 8 に示したフィルム製膜装置 9 0 を用いてフィルム 1 0 2 の製膜を行った。製膜は、ドープを流延ダイ 1 0 0 から乾燥後のフィルム 1 0 2 の厚みが 8 0  $\mu$  m になるよう流延バンド 9 9 上に流延した。流延バンド 9 9 上で自己支持性を有するまで乾燥した後に、剥取ローラ 1 0 1 によりフィルム 1 0 2 を剥ぎ取り、テナタ 1 0 3 で 1 0 分間搬送しながら乾燥した。さらに、乾燥ゾーン 9 2 でフィルム 1 0 2 を 1 3 0℃で、3 0 分間乾燥して、巻取機 1 0 5 で巻き取った。得られたフィルム 1 0 2 の厚み方向のレターデーション (R t h) は、エリプソメーター (偏光解析計) を用いて、波長 6 3 2 . 8 n m における値を測定したところ、実施例 1 ないし実施例 8 のいずれも 4 0 n m であり、光学特性に優れたフィルムを得ることができた。

**【0 1 0 2】**

前述した比較例及び実施例 1 ないし実施例 6 の各実験条件を表にまとめて示す。表 1 にはセルロースアセテート溶液 (ドープ) について、表 2 には濾材について、それぞれまとめて示す。さらに、表 3 では、用いたセルロースアセテート溶液の種類、酸物質の添加の有無及び種類、添加量と、用いた濾材の種類と表面処理方法と、濾過寿命とをまとめて示す。

**【0 1 0 3】**



【表 1】

溶液名	セルロースアセテートの置換度	溶媒組成 (重量比)	セルロースアセテートの濃度 (重量%)
A1	2.84	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : 85 MeOH : 12 1-BuOH : 3	19
A2	2.75	酢酸メチル : 75 アセトン : 12.5 MeOH : 6.25 1-BuOH : 6.25	19

【0104】

【表 2】

濾材名	主材料	平均孔径 ( $\mu$ m)	厚み (mm)
B1	セルロース繊維	50	1.2
B2	ポリプロピレン	30	0.8
B3	ステンレス繊維	10	0.8

\*セルロース繊維は原料がパルプとリントーであるものを含む

【0 1 0 5】

【表 3】

実験名	セルロースアセテート溶液	酸物質 (セルロースアセテートに対する添加量; ppm)	濾材		濾材の寿命
			種類	置換基 (置換度%)	
比較例	A1	×	B1	×	1
実施例1	A1	C1 (300)	B1	×	1.2
実施例2	A1	×	B1	D1 (70)	1.8
実施例3	A1	×	B1	D2 (50)	1.5
実施例4	A1	C2 (600)	B1	D1 (70)	2
実施例5	A1	×	B2	—	1.6
実施例6	A1	C1 (300)	B3	—	1.3

C1・・・クエン酸, C2・・・クエン酸エチルエステル

D1・・・バレリル基 ( $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ )D2・・・3-カルボキシプロパニル基 ( $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ )

【0106】

[実施例 9]

共流延法における副流として用いる副流用ドーブの調製も、図 6 に示したドーブ製造ライン 60 を用いて行った。副流ドーブ調製用の溶媒には、ジクロロメタン（85 重量%）とメタノール（12 重量%）と 1-ブタノール（3 重量%）とからなる混合溶媒を溶解タンク 62 に送液した。この混合溶媒 100 L に対して、ポリマーであるセルロースアセテート（置換度 2.84）を 23 kg になるように計量器 64 により溶解タンク 62 に送り込んだ。さらに、可塑剤である TPP と BDP の混合物（重量混合比；TPP：BDP＝2：1）1.2 kg を溶解タンク 62 に送り込んだ。その後、実施例 1 と同じ条件でドーブを得た。この副流用ドーブと実施例 1 で用いたドーブとを用いて、図 9 に示した共流延による溶液製膜を行い、フィルムを製造した。

#### 【0107】

得られたフィルムのレターデーション（R t h）は、エリプソメーター（偏光解析計）を用いて、波長 632.8 nm における値を測定したところ、40 nm であり、光学異方性に優れたフィルムが得られた。

#### 【0108】

##### 【発明の効果】

以上のように、本発明のポリマー溶液の濾過方法によれば、ポリマーを溶媒に溶解させたポリマー溶液中に含まれる不溶解物を濾材を用いて濾過するポリマー溶液の濾過方法において、前記ポリマー溶液中で酸としての性質を示す少なくとも 1 種類の物質を添加して前記ポリマー溶液を濾過すると、濾材の寿命を延ばすことが可能となり、ポリマー溶液を連続して製造することが可能となる。

#### 【0109】

以上のように、本発明のポリマー溶液の濾過方法によれば、ポリマーを溶媒に溶解させたポリマー溶液中に含まれる不溶解物を濾材を用いて濾過するポリマー溶液の濾過方法において、前記ポリマー溶液中で酸としての性質を示す少なくとも 1 種類の物質を添加することにより、前記濾材の孔面に、前記不溶解物のうち基準サイズ未満のものが付着することを抑制できるから、濾材が目詰まりして使用不可能になるまでの時間を延ばすことができる。

#### 【0110】

また、本発明のポリマー溶液の濾過方法によれば、ポリマーを溶媒に溶解させたポリマー溶液中に含まれる不溶解物をセルロースの繊維から形成された濾材を用いて濾過するポリマー溶液の濾過方法において、前記セルロースが有する水酸基の末端水素を置換することにより、前記濾材の孔面に、前記不溶解物のうち基準サイズ未満のものが付着することを抑制できるから、濾材が目詰まりして使用不可能になるまでの時間を延ばすことができる。

#### 【0 1 1 1】

さらに、本発明のポリマー溶液の濾過方法によれば、ポリマーを溶媒に溶解させたポリマー溶液中に含まれる不溶解物を濾材を用いて濾過するポリマー溶液の濾過方法において、前記濾材が、セルロースの繊維から形成されたものであって、前記セルロースが有する水酸基の末端水素を置換し、さらに前記ポリマー溶液中で酸としての性質を示す少なくとも 1 種類の物質を添加することにより、前記濾材の孔面に、前記不溶解物のうち基準サイズ未満のものが付着することを抑制できるから、濾材が目詰まりして使用不可能になるまでの時間を最も延ばすことができる。

#### 【0 1 1 2】

さらには、本発明のポリマー溶液の濾過方法によれば、ポリマーを溶媒に溶解させたポリマー溶液中に含まれる不溶解物をセルロースの繊維から形成された濾材を用いて濾過するポリマー溶液の濾過方法において、前記セルロースが有する水酸基の末端水素を酸の性質を備えた原子団に置換することにより、前記濾材の孔面に、前記不溶解物のうち基準サイズ未満のものが付着することを抑制できるから、濾材が目詰まりして使用不可能になるまでの時間を延ばすことができる。

#### 【0 1 1 3】

本発明のポリマー溶液の製造方法によれば、本発明に係るポリマー溶液の濾過方法を用いると、濾材が目詰まりして使用不可能になるまでの時間を延ばすことができるから、ポリマー溶液製造の際に、濾材を交換する頻度を減少させることができるため、連続して同一組成のポリマー溶液を製造することが可能となる。

#### 【0 1 1 4】

本発明の溶液製膜方法によれば、本発明に係るポリマー溶液の製造方法を用い

ると、濾材が目詰まりして使用不可能になるまでの時間を延ばすことができるから、連続した溶液製膜を行う際に、濾材を交換する頻度を減少させることができると共に、製膜されたフィルムの光学特性に影響を与えることなく、連続して同一組成のポリマー溶液からフィルムの製膜することが可能となる。

**【図面の簡単な説明】**

**【図 1】**

ポリマー溶液中の不溶解物が濾材に付着する機構を説明するためのモデル図である。

**【図 2】**

本発明に係るポリマー溶液の濾過方法を説明するためのモデル図である。

**【図 3】**

本発明に係るポリマー溶液の濾過方法の他の実施形態を説明するためのモデル図である。

**【図 4】**

本発明に係るポリマー溶液の濾過方法の他の実施形態を説明するためのモデル図である。

**【図 5】**

本発明に係るポリマー溶液の濾過方法の他の実施形態を説明するためのモデル図である。

**【図 6】**

本発明に係るポリマー溶液の製造方法に用いられる製造ラインの概略図である。

**【図 7】**

本発明に係るポリマー溶液の濾過方法に用いられる濾過装置の要部概略図である。

**【図 8】**

本発明に係る溶液製膜方法に用いられる製膜ラインの概略図である。

**【図 9】**

本発明に係る溶液製膜方法に用いられる他の実施形態の製膜ラインの要部概略

図である。

【図 1 0】

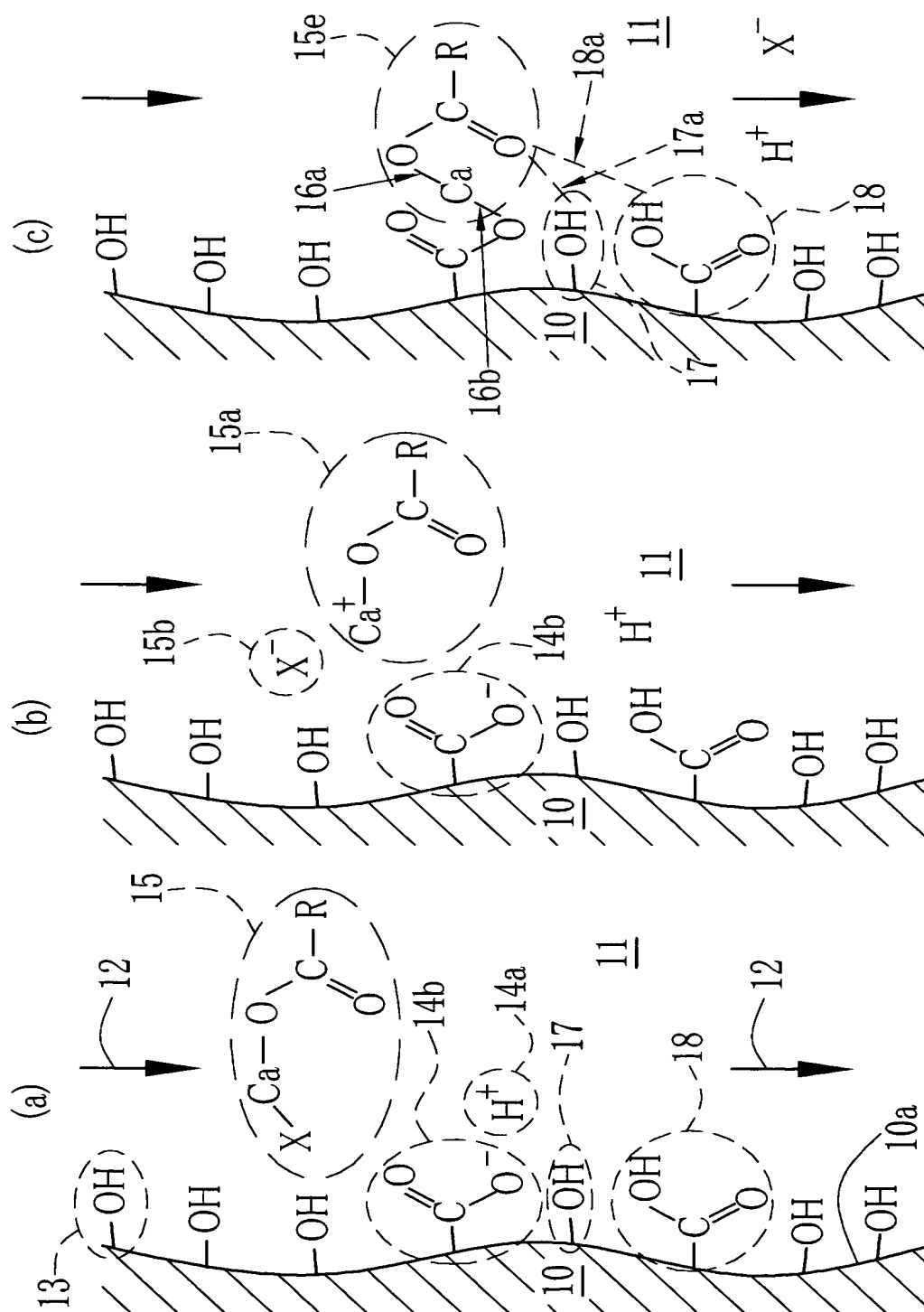
本発明に係る溶液製膜方法に用いられる他の実施形態の製膜ラインの要部概略図である。

【符号の説明】

1 0, 3 0, 5 0 濾材  
1 0 a, 3 0 a, 5 0 a 孔面  
1 1, 3 1, 5 1 孔  
1 2, 2 0 ドープ  
1 5 不溶解物  
1 5 a カルボン酸カルシウム陽イオン  
1 5 c カルボン酸  
1 5 d カルシウム陽イオン  
1 6 a, 1 6 b イオン結合  
1 7, 3 3 水酸基  
1 7 a 第 1 タイプ水素結合  
1 8 a 第 2 タイプ水素結合  
2 1 酸物質  
2 1 a 水素イオン  
3 2, 5 2 置換基  
3 4, 3 5 カルボン酸基  
6 0 ドープ製造ライン  
8 0 濾過装置  
9 0 フィルム製膜装置  
1 0 2 フィルム

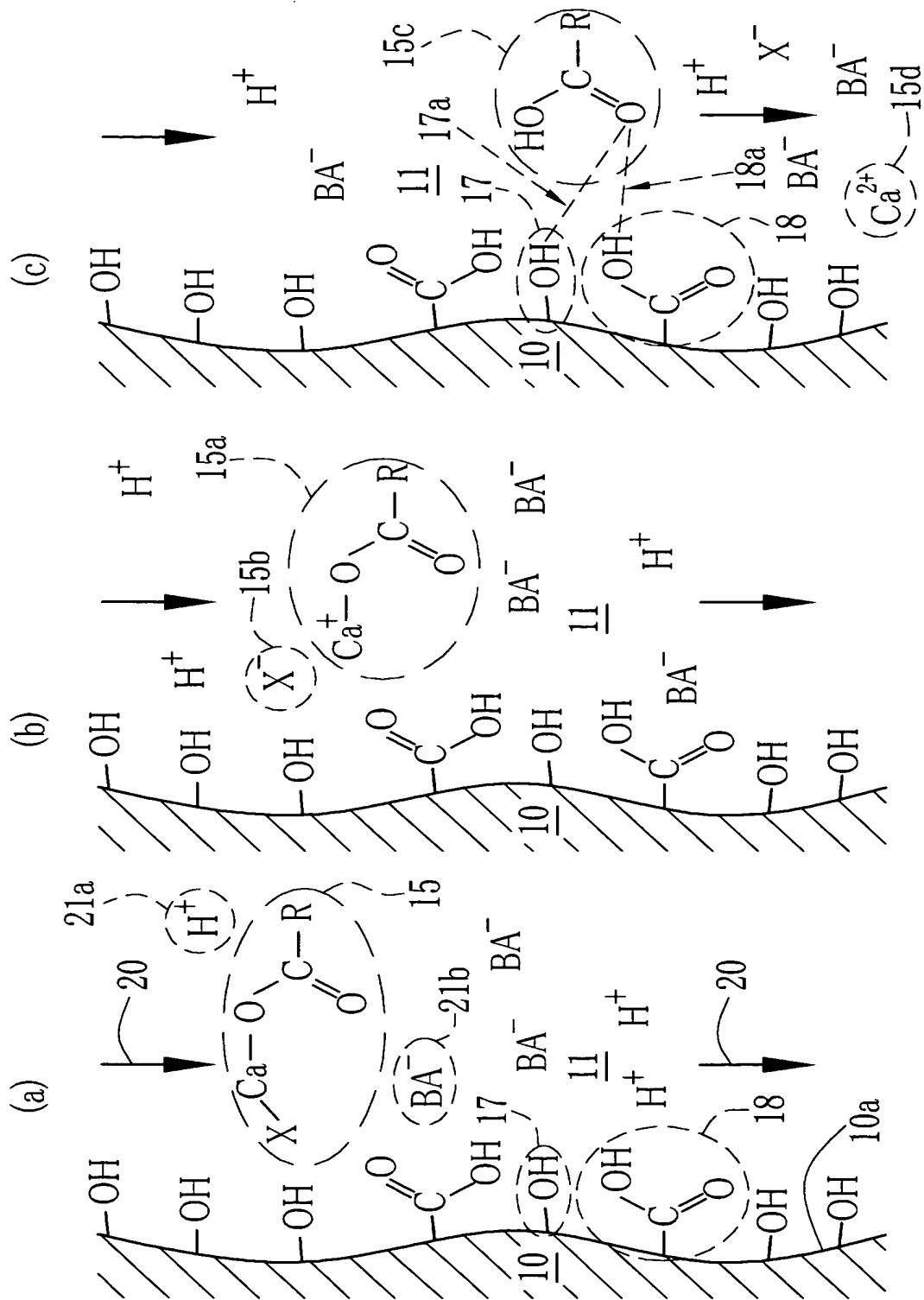
【書類名】 図面

【図 1】

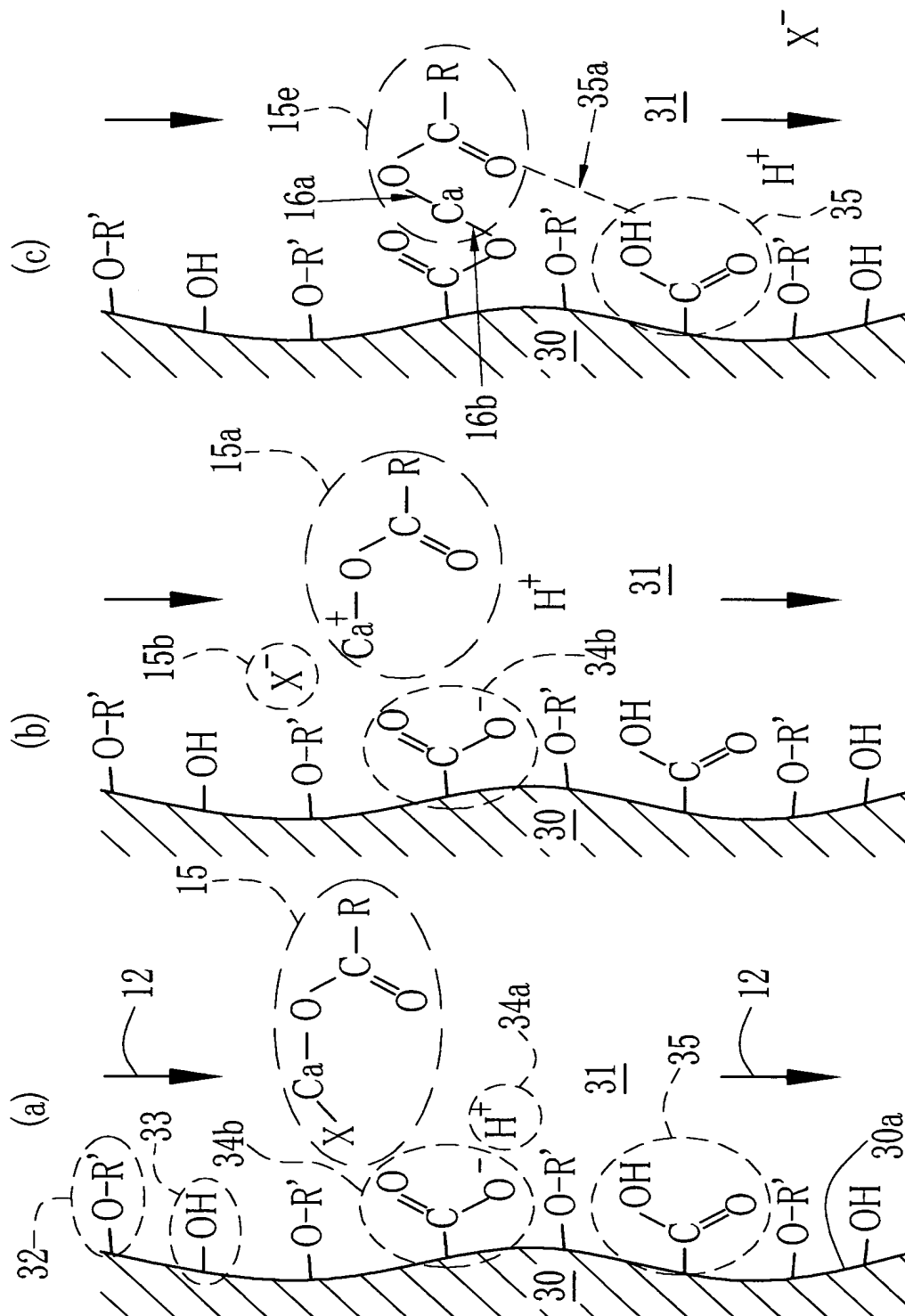




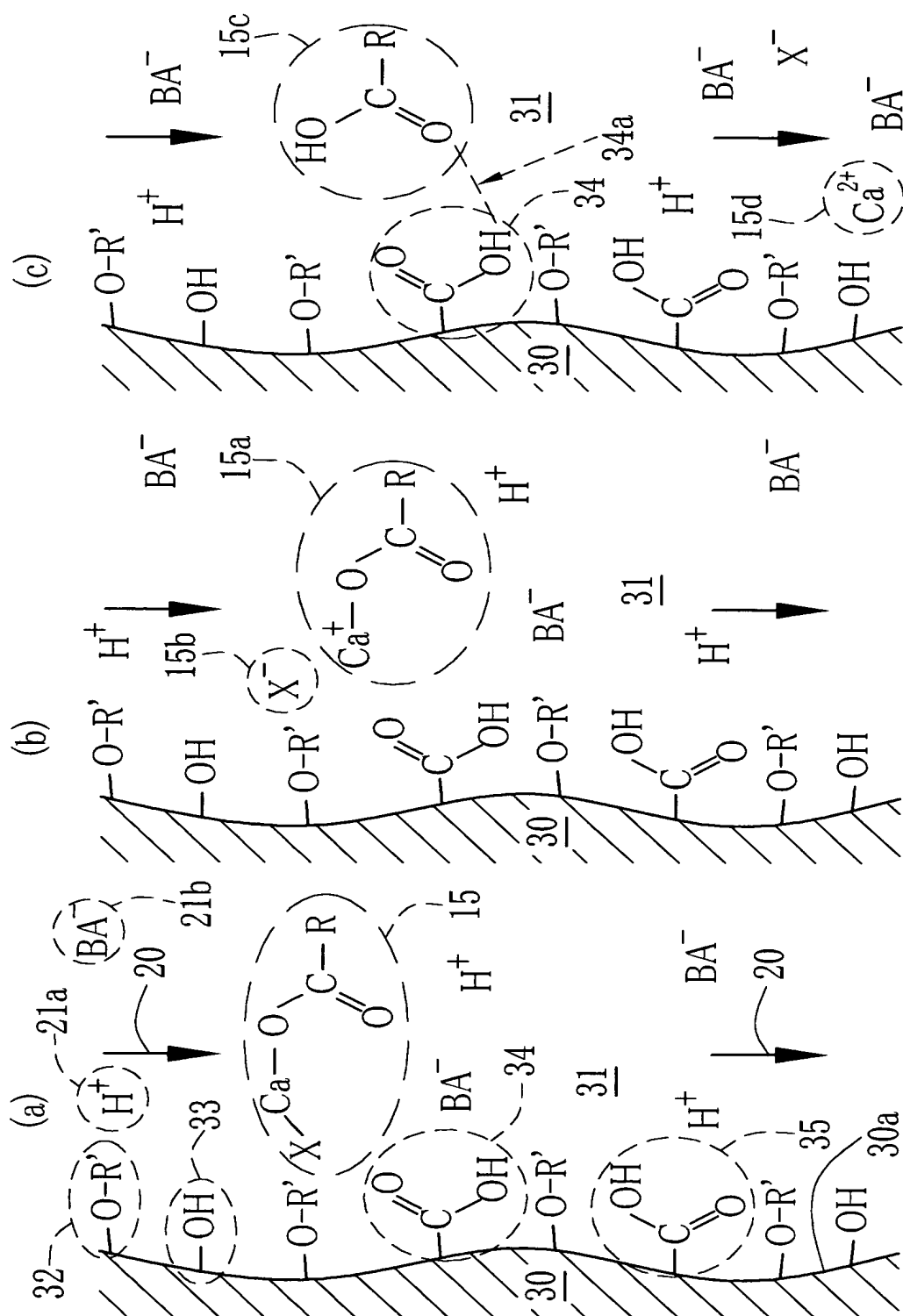
【図 2】



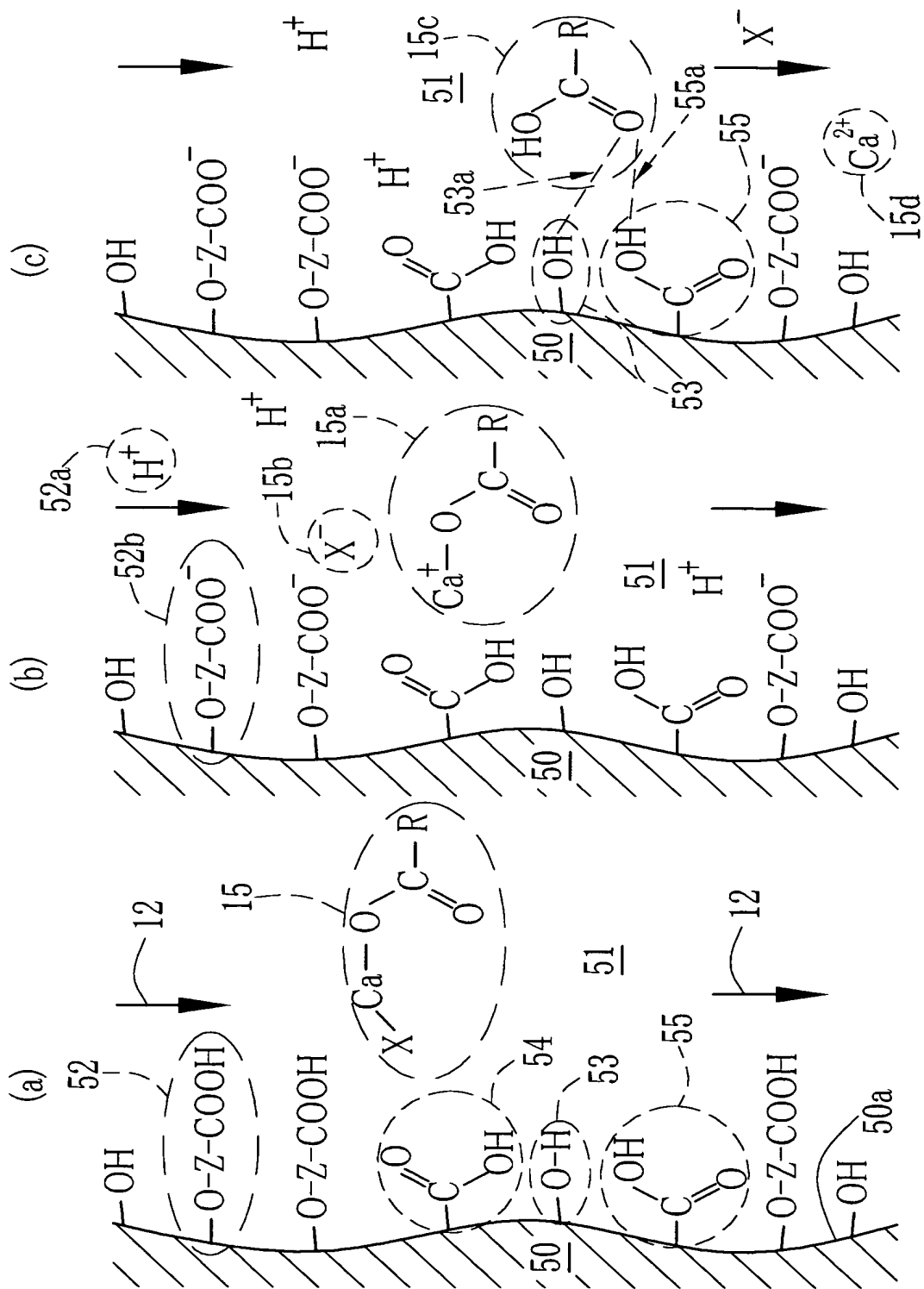
【図 3】



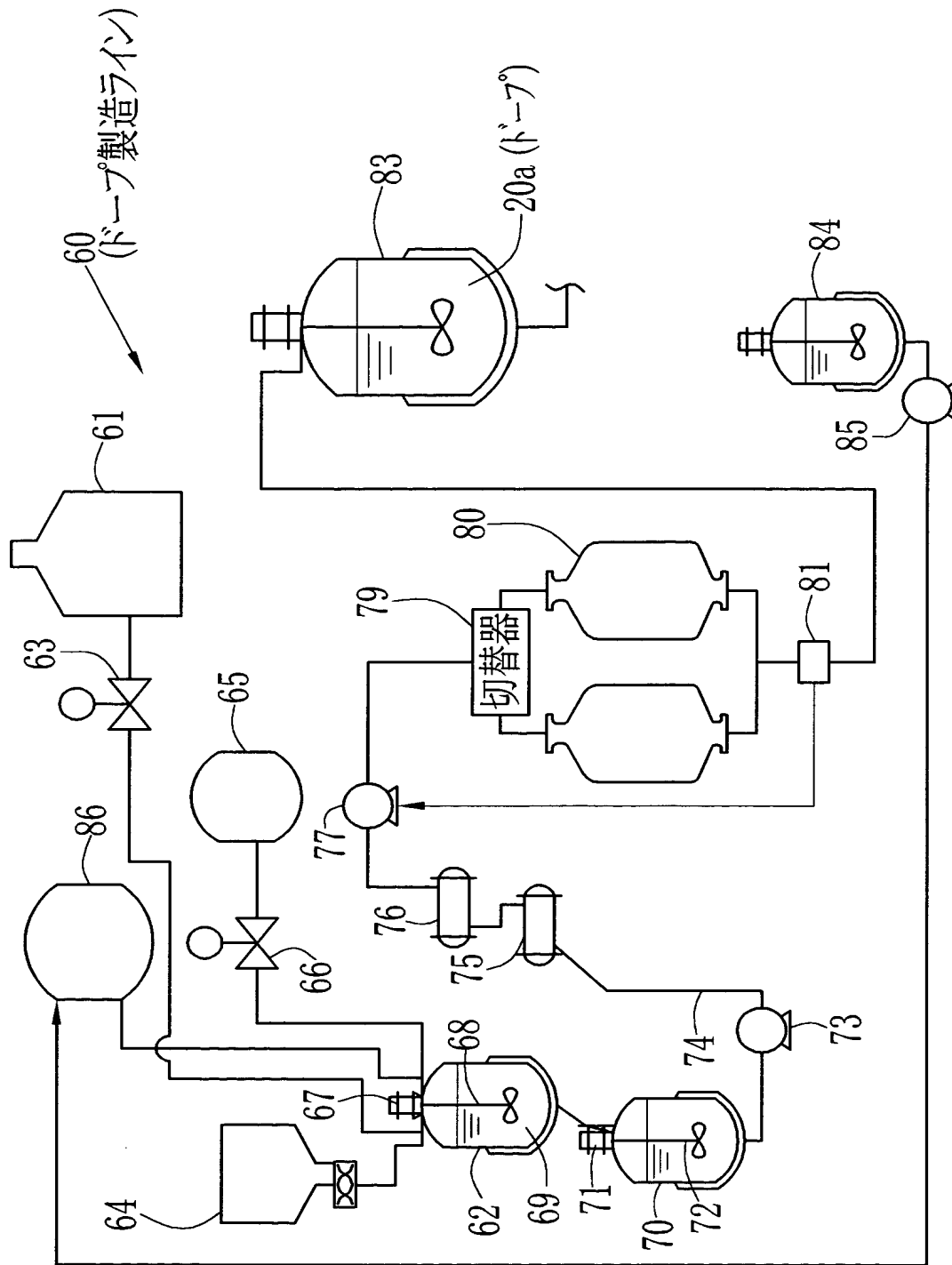
【図 4】



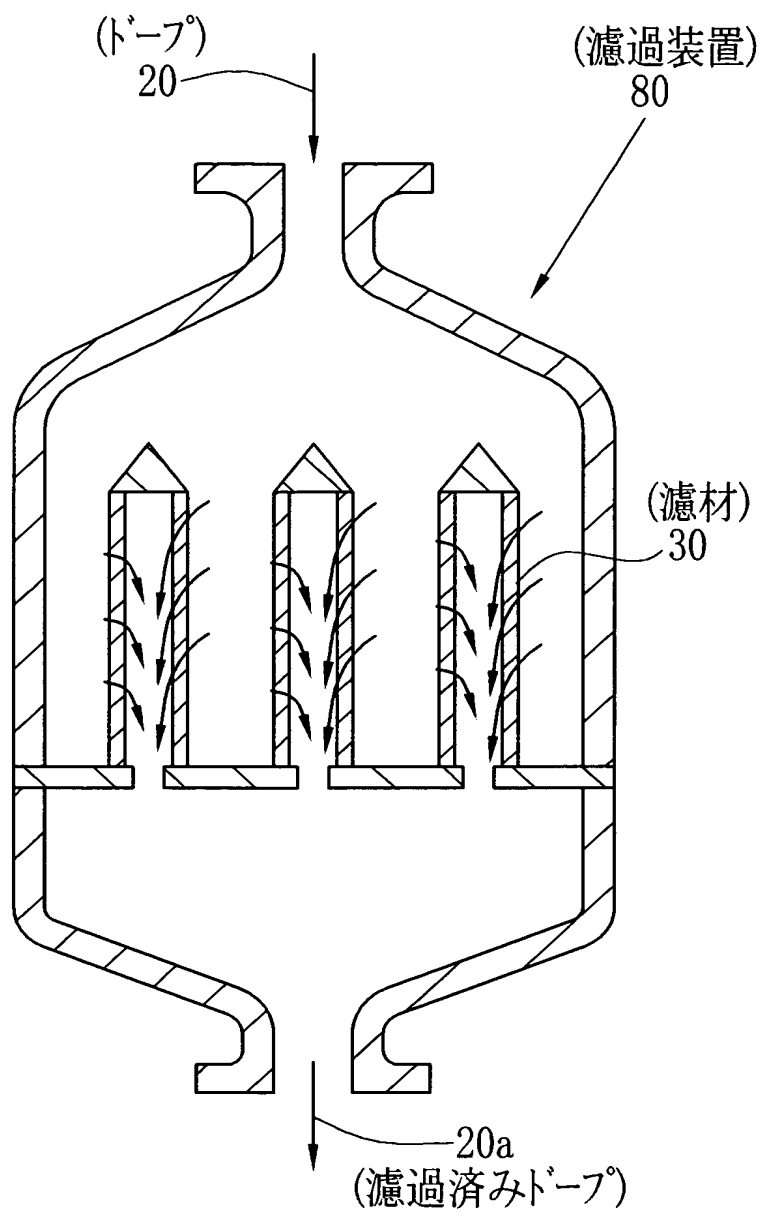
【図 5】



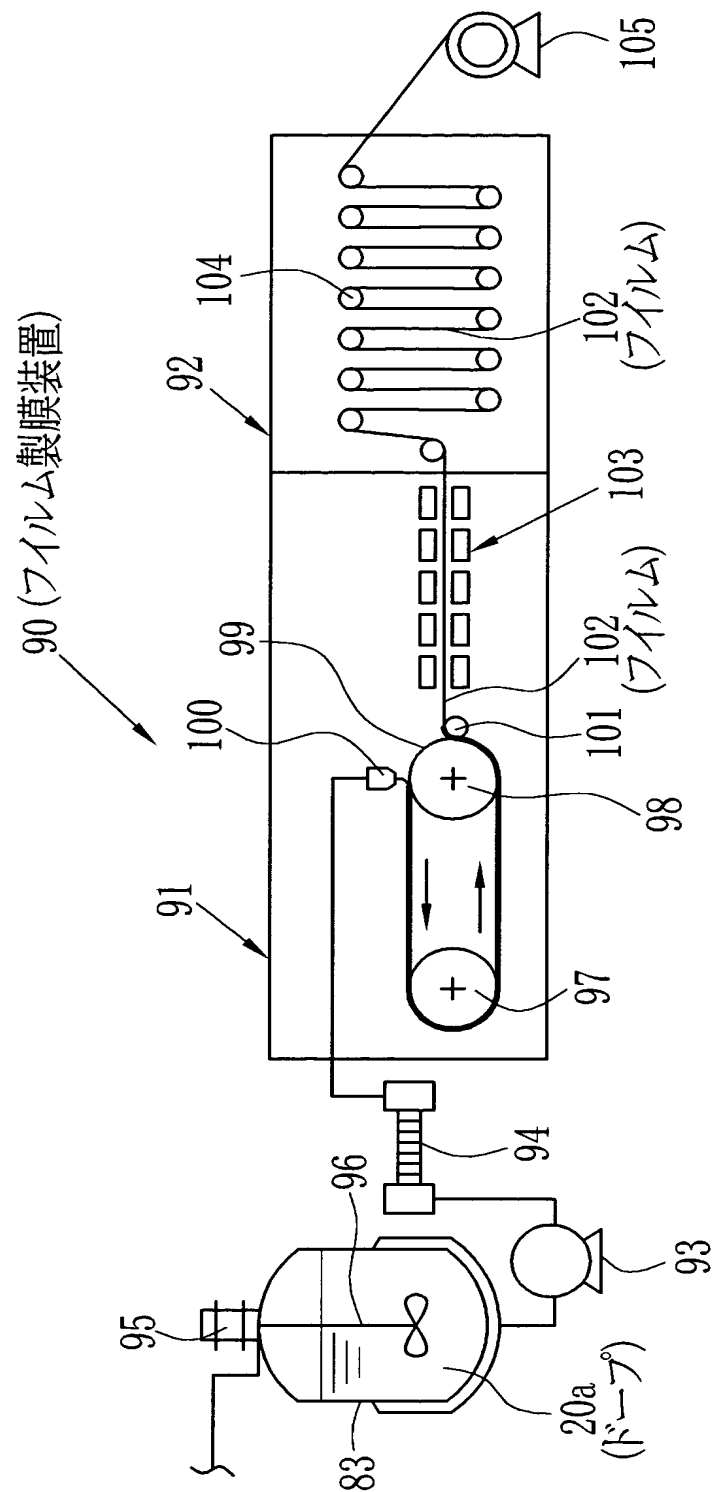
【図 6】



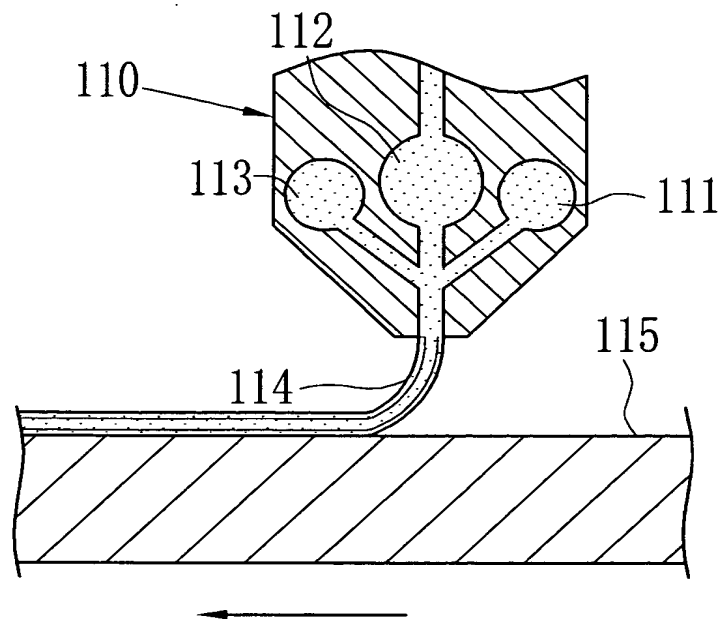
【図 7】



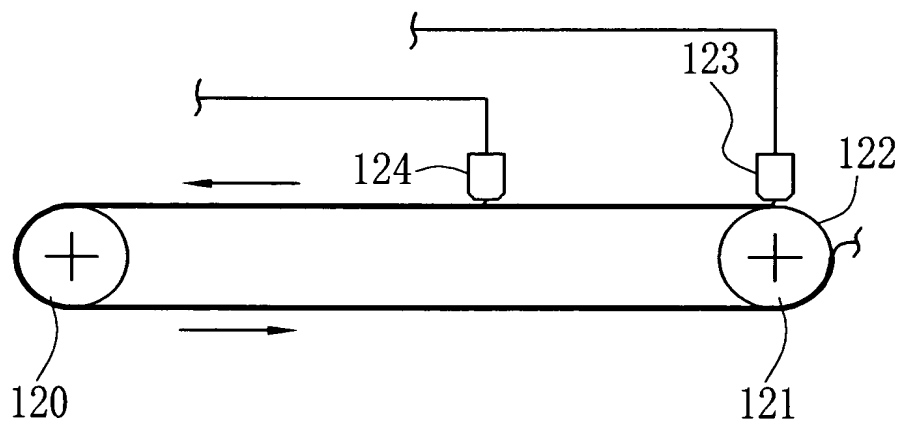
【図 8】



【図 9】



【図 10】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリマー溶液の濾過に際して濾材の使用できる時間を長くする。

【解決手段】 セルロースアセテートの溶液 2 0 の濾過をセルロース繊維から形成された濾材 3 0 により行う。孔面 3 0 a から孔 3 1 に露出している水酸基 3 3 の末端水素を置換して置換基 3 2 とする。孔面 3 0 a には、セルロース繊維 3 0 中に含まれていた不純物であるカルボン酸 3 4, 3 5 が存在している。溶液 2 0 中に添加されている酸 2 1 a により、不溶解物 1 5 は、カルシウム陽イオン 1 5 d を放出して、カルボン酸 1 5 c となる。カルボン酸 1 5 c が孔面 3 0 a に付着する原因は、カルボン酸 3 4, 3 5 との弱い水素結合 3 4 a のみであるため、孔面 3 0 a に不溶解物 1 5 の付着を抑制でき、孔 3 1 が閉塞して濾材 3 0 が使用できなくなるための時間を延ばすことが可能となる。

【選択図】 図 4

特願 2 0 0 2 - 3 0 4 7 5 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社